N° d'ordre 268

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir
le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

René STRINGAT
Licencié ès Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Etude spectroscopique du rayonnement émis par l'oxygène, par l'azote et par des mélanges renfermant ces gaz excités par des impulsions d'ondes centimétriques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 Février 1961, devant la Commission d'Examen.

MM.	G. DÉJARDIN	Président
	J. JANIN	Examinateurs
	M. DUFAY	Examinateurs

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1961

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550005_0027

N° d'ordre 268

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir
le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

René STRINGAT
Licencié ès Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Etude spectroscopique du rayonnement émis par l'oxygène, par l'azote et par des mélanges renfermant ces gaz excités par des impulsions d'ondes centimétriques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 Février 1961, devant la Commission d'Examen.

MM. G. DÉJARDIN — Président
J. JANIN, M. DUFAY — Examinateurs

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1961

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. PRETTRE

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DEJARDIN	Physique générale
	DOUIN	Botanique
	EYRAUD H.	Calcul différentiel et intégral
	COURTY	Chimie-Physique
	PRETTRE	Chimie industrielle
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie organique
	FLANDRIN	Géologie appliquée
	JANIN	Physique générale
	BERNARD	Physique industrielle
	DUFAY J.	Astronomie
	NIGON	Zoologie expérimentale
	GAUTHIER H.	Géologie
	VIRET	Géologie

MM.	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Mathématiques
	EYRAUD Ch.	Chimie appliquée
	JAFFARD	Mathématiques

Professeurs sans Chaire

MM.	BOIDIN	Botanique
	BOUTILLIER	Minéralogie
	MESNARD	Physique
	DREUX	Chimie organique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	TEICHNER	Chimie industrielle
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PACHECO	Chimie biologique
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	PHILBERT	Physique nucléaire
	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	PERES	Physiologie
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
Mlle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie

MM.	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

Je prie respectueusement Monsieur le Professeur G. DEJARDIN, Directeur de l'Institut de Physique Générale de l'Université de Lyon, de trouver ici l'expression de ma très vive gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Je remercie sincèrement mon Maître, le Professeur J. JANIN, qui m'a guidé dans mon travail et n'a cessé de suivre avec attention mes recherches. Je le prie de trouver ici l'expression de ma très vive reconnaissance.

Je remercie Monsieur M. DUFAY d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous mes camarades de travail et en particulier à mon ami J. d'INCAN qui ont bien voulu apporter leur concours à ce travail.

- I N T R O D U C T I O N -

-:-:-:-:-:-

Le but de ce travail est l'étude spectrographique du rayonnement émis par certains gaz diatomiques purs ou dilués dans des gaz rares excités par des impulsions d'ondes centimétriques. Le rayonnement émis est analysé, soit pendant la décharge, soit au cours de la postluminescence - émission lumineuse qui prolonge celle de la décharge après la cessation du champ appliqué -.

I. EYRAUD (1) a exposé les avantages d'un tel mode d'excitation.

- L'absence d'électrodes permet d'éliminer les phénomènes secondaires se produisant au voisinage de celles-ci et de maintenir la pureté des gaz.

- Dans la décharge haute fréquence, l'amplitude du mouvement des électrons au cours d'une alternance est faible par rapport aux dimensions de l'ampoule où s'effectue cette décharge ; ainsi le rôle des parois se trouve-t-il limité.

Le dispositif expérimental employé est identique à celui utilisé précédemment par I. EYRAUD et J. D'INCAN (2) et décrit en détail par ces chercheurs. Il n'en est fait ici qu'un rappel sommaire.

Notre travail se divise en trois parties :

- Etude des mélanges oxygène-néon.
- Etude des mélanges azote-néon.
- Etude de la postluminescence de longue durée dans l'azote pur ou renfermant des traces de produits carbonés.

-:-:-:-:-:-:-:-

P A R T I E "1"

-:-:-:-:-:-:-:-

ETUDE DES MELANGES OXYGENE-NEON

-:-:-:-:-

C H A P I T R E "1"

-:-:-:-:-

- DISPOSITIF EXPERIMENTAL -

La décharge a lieu sans électrodes : la canalisation à vide est donc entièrement séparée du générateur électrique.

1. - LE GENERATEUR D'ONDES CENTRIMETRIQUES

Le gaz est excité par des impulsions d'ondes centimétriques de longueur d'onde $\lambda = 3{,}1$ cm. Celles-ci sont produites par un radar du type AN/APS 3 et sont recueillies à la sortie d'un guide d'ondes appliqué contre une face aplanie de l'ampoule à décharge. La puissance instantanée maximum est de 144 KVA. Les impulsions ont une durée de 1 µs et se répètent à une fréquence de 400 cycles par seconde. Cette fréquence de répétition est donnée par un petit ensemble convertisseur tournant à la vitesse de 1 600 tours/mn et qui produit un courant sinusoïdal de fréquence 400 hertz. Un disque percé de 15 ouvertures équidistantes est solidaire de l'axe du convertisseur et permet ainsi de démasquer la fente du spectrographe à une fréquence synchronisée sur celle des impulsions. L'ouverture angulaire et la distance angulaire entre 2 fenêtres consécutives étant respectivement de 4° et 24° la fente du spectrographe se trouve démasquée pendant 1/6 de période soit 400 µs. Ce dispositif permet de faire séparément l'étude du rayonnement émis par le gaz pendant l'application du champ de haute fréquence et en postluminescence, après la fin de l'impulsion. Remarquons que s'il est possible d'enregistrer la postluminescence seule on ne peut isoler uniquement la décharge et le spectre obtenu correspond en réalité à la totalité de l'émission pendant la durée de la décharge et à la première phase de la postluminescence.

2. - LA CANALISATION A VIDE

Elle est formée par une rampe longitudinale terminée à une extrémité par l'ampoule où s'effectue la décharge et à l'autre par le dispositif de pompage. L'ampoule est en pyrex et a un volume de 500 cm^3. Elle porte une fenêtre de quartz pour l'étude du rayonnement ultra-violet.

Le groupe de pompage comprend une pompe à palettes Beaudoin à deux étages et une pompe à diffusion d'huile.

Le long de la rampe on a soudé les réservoirs de gaz purs par l'intermédiaire de deux robinets. Ceux-ci limitent un petit volume qui permet l'introduction de faibles quantités de gaz dans la canalisation. Les gaz utilisés sont fournis en ampoule de 1 litre par la Société "L'Air Liquide", ou, dans certains cas, ont été fabriqué par nous.

Les pressions sont mesurées avec une jauge de Mac Léod.

Les impuretés et la vapeur de mercure sont condensées dans des pièges à air liquide ou absorbées chimiquement dans des récipients contenant de la potasse et de l'anhydride phosphorique.

3. - LES SPECTROGRAPHES ET LES PLAQUES

Pour l'étude du rayonnement visible nous avons utilisé un spectrographe à optique de verre du type Huet modèle BII, ouvert à f/4,7 de dispersion linéaire 66 Å/mm vers 6 500 Å et 13 Å/mm vers 4 000 Å.

L'appareil employé pour l'ultra-violet est un spectrographe Z_3 Jobin et Yvon, à optique de quartz, comportant un prisme de Cornu à 65°, de hauteur d'arête 52 mm, de longueur des faces 70 mm. Cet appareil est ouvert à environ f/20. Le spectre plan de 540 mm de long permet d'étudier le domaine spectral compris entre 1 900 Å

et 4 000 Å. La dispersion linéaire est environ 2 Å/mm vers 2 500 Å.

Les différents types de plaques photographiques que nous avons utilisés sont les suivants :

- Lumière Superpanchro pour le spectre visible.
- Guilleminot Superfulgur et Kodak S.W.R. pour le spectre ultra-violet.

C H A P I T R E "II"

-:-:-:-:-:-

- RAYONNEMENT EMIS PAR L'OXYGENE PUR ET LES MELANGES -

- OXYGENE-NEON -

Sur nos clichés, nous avons observé le spectre de la molécule d'oxygène ionisée et les spectres d'arc et d'étincelle du néon et de l'oxygène. Nous avons étudié l'évolution des bandes et des raies en faisant varier les différents paramètres qui caractérisent le mélange (concentration, pression, ...). Nous avons également examiné les modifications subies par les spectres atomiques, pour un mélange donné, suivant que l'observation est faite pendant l'impulsion ou en postluminescence, après la cessation du champ de haute fréquence.

L'oxygène et le néon utilisés ici sont les gaz purs pour applications spectroscopiques fournis par la Société "L'Air Liquide". Sur les premiers clichés effectués avec les mélanges oxygène-néon apparaissaient des impuretés carbonées se traduisant par un important développement du système d'Angstroem de la molécule CO et certaines bandes du système des "queues de comètes" de CO^+ . Pour éliminer ces impuretés nous avons effectué les opérations suivantes :

- l'ensemble de la canalisation a été nettoyé par une solution d'acide fluorhydrique à 2 % ;

- l'ampoule à décharge a été portée, sous vide, à une température de 400° C pendant plusieurs heures ;

- nous avons fait plusieurs "lavages" au néon. Celui-ci est introduit sous une pression de quelques millimètres dans la canalisation. Puis le vide est fait de nouveau pendant que l'ampoule est dégazée au moyen du générateur haute fréquence ;

- enfin, les gaz passaient dans des pièges refroidis à l'air liquide.

Après ces différentes opérations le système d'Angstroem disparaissait complètement de nos clichés mais on pouvait encore déceler quelques bandes du système des queues de comètes ainsi que les trois raies $\lambda = 2837,60$ Å, $\lambda = 2836,71$ Å et $\lambda = 2478,573$ Å du carbone pour les mélanges de très faible teneur en oxygène.

1. - RAPPEL - SPECTRE DE LA MOLECULE D'OXYGENE IONISEE

Le spectre de la molécule d'oxygène ionisée comporte deux systèmes de bandes.

- Les bandes du premier système négatif, dégradées vers le violet, de structure complexe, se trouvent principalement dans le visible et l'infra-rouge. Ce système correspond à la transition $^4\Sigma_g^- \longrightarrow {}^4\Pi_u$. Sa structure a été étudiée par FRERICHS (3), BOZOKY et SCHMID (4), NEVIN (5).

- Les bandes du deuxième système négatif, bandes à double tête dégradées vers le rouge, s'étendent du visible à l'ultra-violet. Ce système est dû à la transition $^2\Pi_u \longrightarrow {}^2\Pi_g$. L'état final $^2\Pi_g$ est l'état normal de la molécule ionisée. Les bandes de ce système ont été étudiées par JOHNSON (6), ELLSWORTH et HOPFIELD (7), MULLIKEN et STEVENS (8) et FEAST (9).

2. - ETUDE DU SPECTRE EMIS DANS LA DECHARGE A TRAVERS L'OXYGENE PUR

Pour une pression de l'ordre de 5 à 20 mm de Hg, la décharge dans l'oxygène pur présente une zone blanchâtre légèrement teintée de mauve, de faible étendue et située au voisinage de l'extrémité du guide d'ondes ; cette zone est formée de deux lobes tangents. Il apparaît, en outre, une luminescence diffuse jaunâtre qui remplit toute l'ampoule. Dans ces mêmes conditions la postluminescence observée à l'aide du disque stroboscopique est très faible mais d'aspect identique à celui de la lumière diffuse. Lorsqu'on abaisse la pression les deux lobes s'étendent un peu ; la lumière diffuse et le rayonnement de postluminescence s'affaiblissent encore et

disparaissent complètement pour une pression de 0,7 mm. La postluminescence, quand elle existe, est donc extrêmement faible, aussi n'a-t-elle pu être enregistrée. Il est vraisemblable que le rayonnement diffus est également un rayonnement de postluminescence.

La luminosité de la décharge est toujours faible. Son intensité est toutefois maximum pour une pression de 1 mm de Hg. Un spectrogramme enregistré dans ces conditions, avec une durée d'exposition de 7 heures, montre la présence :

1. de raies de l'atome neutre OI et de l'atome ionisé OII figurant dans le tableau suivant :

Raies de OI	Raies de OII
6456,07 Å	4649,15 Å
6158,20 Å	4641,83 Å
5330,66 Å	4596,13 Å
4368,30 Å	4590,94 Å
	4416,97 Å
	4414,89 Å
	4351,28 Å
	4349,44 Å
	4075,87 Å
	4072,16 Å
	4069,90 Å

2. des séquences 1,0 et 2,0 du premier système négatif de O_2^+.

3. - MELANGE OXYGENE-NEON

La décharge dans le néon pur est rouge orangée. L'addition d'oxygène au néon donne une teinte rose vif qui devient bleutée quand la concentration en oxygène croît. Pour une pression de l'ordre de 1 mm de Hg, la décharge est surtout localisée à la sortie du guide d'ondes. Elle s'étend lorsque la pression décroît et remplit tout le

tube pour une pression de 0,5mm de Hg. Au-dessous de 0,4 mm de Hg l'excitation du gaz n'est plus possible. A cette pression limite, la décharge ne peut être maintenue que par la superposition d'un champ de haute fréquence de faible intensité qui permet le réamorçage de la décharge à chaque impulsion.

La postluminescence du mélange oxygène-néon n'est observée que dans certaines conditions particulières qui seront précisées plus loin.

a) Influence de la concentration.

Lorsqu'il est excité dans le mélange oxygène-néon le spectre moléculaire de O_2^+ est beaucoup plus développé que dans l'oxygène pur. Dans ce dernier cas, le deuxième système négatif n'était pas décelable sur nos clichés comme on l'a vu plus haut. En ajoutant 15 % de néon et en maintenant la même pression totale, le deuxième système négatif apparaît avec intensité pour le même temps d'exposition. En outre, le premier système négatif est lui-même plus intense.

Le rôle du gaz rare (même en petite quantité) est donc prépondérant dans l'excitation des niveaux de la molécule O_2^+. Cet effet s'accentue lorsqu'on diminue la teneur du mélange en oxygène jusqu'à 10 % environ. C'est pour ce dernier mélange que les conditions d'excitation du spectre de O_2^+ semblent les plus favorables. Lorsque la concentration en oxygène diminue au delà de cette valeur le premier et le deuxième systèmes négatifs s'affaiblissent. Le premier système disparaît de nos clichés pour les concentrations en oxygène inférieures à 0,2 %. Dans ces conditions le deuxième système est encore présent mais il est très faible.

b) Influence de la pression totale.

L'intensité des bandes négatives, pour une concentration donnée, augmente quand la pression totale diminue, surtout l'intensité des séquences du deuxième système négatif. Ces résultats confirment les

observations de HERMAN et Madame HERMAN (10) (11).

Remarque. - Il est connu qu'une des principales modifications dans le spectre de l'oxygène, lorsque celui-ci est dilué avec un gaz rare, est l'augmentation des transitions interdites. Cependant, les raies interdites aurorale et transaurorale de l'oxygène n'ont pas été observées sur nos clichés. R. HERMAN et KVIFTE (12) ont indiqué que la nature du gaz rare joue un rôle important : c'est l'argon et le xénon qui sont les plus favorables à l'apparition de ces raies interdites.

c) Postluminescence.

Le néon excité sous une pression de 4 mm de Hg donne une postluminescence rouge pendant la première phase et bleutée au cours du dernier stade. L'addition d'oxygene au néon, à des concentrations supérieures à 1 %, fait disparaître la postluminescence. Même en abaissant la pression du mélange jusqu'à la pression limite d'amorçage (soit environ 0,5 mm de Hg), on n'observe pas davantage la postluminescence. C'est seulement pour de faibles concentrations en oxygène - inférieures à 1 % - et dans des conditions bien particulières de pression totale que la postluminescence apparaît. Ainsi, dans un mélange à 0,3 % d'oxygène, on l'observe seulement à la pression limite d'amorçage (0,46 mm de Hg).

A cette concentration, aussi bien sur les clichés de décharge que sur ceux de postluminescence, les bandes de la molécule O_2^+ sont absentes ; on obtient uniquement les spectres atomiques de l'oxygène et du néon.

Ces spectres atomiques sont sensiblement différents si on les enregistre pendant ou après l'impulsion.

Certaines raies du néon s'affaiblissent en postluminescence ou disparaissent complètement. D'autres, au contraire, sont intensifiées ou n'apparaissent qu'en postluminescence (Tableau "A"). En ce qui concerne l'oxygène le spectre de l'émission de postluminescence est plus riche en raies d'étincelle que celui de la décharge (Tableau "B").

TABLEAU "A"

Raies du Néon affaiblies en postluminescence

Longueur d'onde	Etat supérieur -énergie en cm^{-1}	Longueur d'onde	Etat supérieur -énergie en cm
6598,95 Ne 1	151 040,4	6143,06 Ne 1	150 317,8
6506,53 Ne 1	149 826,2	6096,16 Ne 1	150 860,5
6402,25 Ne 1	149 659,0	6074,34 Ne 1	150 919,4
6334,43 Ne 1	149 826,2	6029,99 Ne 1	151 040,4
6304,79 Ne 1	150 317,8	5944,83 Ne 1	150 860,5
6266,49 Ne 1	150 774,1	5881,89 Ne 1	151 040,4
6217,28 Ne 1	150 123,6	5852,48 Ne 1	152 972,7

Raies du Néon disparaissant en postluminescence

4569,01 Ne 11	303 602,3	4379,50 Ne 11	303 530,8
4508,21 Ne 11	303 511,6	4250,68 Ne 11	302 845,5
4456,95 Ne 11	302 905,2	4219,76 Ne 11	302 830,6
4397,94 Ne 11	302 905,8		

Raies du Néon intensifiées en postluminencence

5511,48 Ne 1	167 797,9	4994,93 Ne 1	170 875,2
5208,86 Ne 1	169 490,4	4957,03 Ne 1	170 290,9
5193,12 Ne 1	170 290,9	4863,08 Ne 1	170 875,2
5188,61 Ne 1	168 926,6	4852,66 Ne 1	171 644,1
5122,33 Ne 1	170 291,3	4845,76 Ne 1	171 671,1

4842,94 Ne 1	171 683,3	4595,25 Ne 1	172 073,4
4818,79 Ne 1	170 864,9	4593,24 Ne 1	172 082,9
4780,88 Ne 1	171 684,9	4585,87 Ne 1	172 574,1
4752,73 Ne 1	170 860,9	4582,45 Ne 1	171 475,3
4750,69 Ne 1	171 644,1	4575,86 Ne 1	171 673,9
4688,19 Ne 1	171 644,1	4544,50 Ne 1	172 858,9
4678 Ne 1	171 491,5	4494,70 Ne 1	172 073,4
4617,84 Ne 1	171 475,3	4492,41 Ne 1	172 571,4
4614,39 Ne 1	171 491,5		

Raies du Néon n'apparaissant qu'en postluminescence

4663,52 Ne 1	172 211,1	4604,09 Ne 1	172 574,1
4604,93 Ne 1	172 483,8	4454,28 Ne 1	172 761,8
4604,68 Ne 1	172 571,4		

TABLEAU "B"

Mélange Ne - O_2	O^2 pur	Intensités d'après SPR (13)
1. Raies d'arc (OI) apparaissant pendant l'impulsion et en postlumin.	Spectre pris pendant la durée de l'impulsion	
4368,30	4368,30	1000
5330,66	5330,66	500
6158,20	6158,20	1000
6456,07	6456,07	500
2. Raies d'étincelle(OII) apparaissant pendant l'impulsion et en postlumin.		
	4072,16	300
	4075,87	800
	4349,44	300
4414,90	4414,90	300
4416,97	4416,97	150
	4590,94	300
	4596,13	150

Niveau électronique supérieur	Energie de l'état supérieur en cm^{-1}	en eV
$4\ p^3P$	99,680,41	
$5\ d^5D^o$	105 385,30	
$4\ d^5D^o$	102 865,09	
$5\ s^5S^o$	102 116,21	
$3\ d^4F_{3\ ½}$	231 427,99	
$3\ d^4F_{4\ ½}$	231 530,26	
$3\ p^4P^o_{2\ ½}$	208 484,24	
$3\ p^2D^o_{2\ ½}$	211 712,66	26,25
$3\ p^2D^o_{1\ ½}$	211 521,98	26,22
$3\ p'^2F^o_{2\ ½}$	228 746,90	
$3\ p'^2F^o_{1\ ½}$	228 723,30	

	4641,83	150
	4649,15	
3. Raies d'étincelle(OII) apparaissant uniquement en postluminescence		
4069,63		60
4069,89	4069,89	125
4347,42		70
4351,27	4351,27	125
4378,41		10
4691,47		15

$3\ p^4D^o_{2\ 1/2}$	206 877,90	
$3\ d^4[illegible]_{1\ 1/2}$	231,296.05	28,67
$3\ d^4F_{2\ 1/2}$	231 350,08	28,67
$3\ p'^2D^o_{2\ 1/2}$	229 946,60	28.50
$4\ f'^2F^o_{3\ 1/2}$	275 879,60	34,19
$3\ d'^2P_{1/2}$	253 789,51	31,46

C H A P I T R E "III"

-:-:-:-:-:-:-

- ESSAIS D'INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX - CONCERNANT LES SPECTRES ATOMIQUES -

1. - SPECTRE DU NEON

Les résultats expérimentaux concernant le spectre du néon peuvent s'expliquer si l'on admet l'existence de deux mécanismes d'excitation différents pendant l'impulsion et au cours de la postluminescence lointaine.

Pendant l'impulsion l'excitation doit avoir lieu par chocs électroniques : il existe, au sein du gaz, des électrons très rapides susceptibles de porter les atomes de néon à des niveaux relativement élevés. Ainsi nous observons en décharge les raies d'arc NeI correspondant à ces niveaux. Ces mêmes raies sont notablement affaiblies dans les spectres de postluminescence par suite de la diminution de la température électronique. Il apparaît aussi dans les clichés de décharge des raies de l'atome ionisé ; ces raies sont totalement absentes de la postluminescence.

Après l'impulsion le mécanisme d'excitation est certainement différent. La température électronique diminue très rapidement et l'excitation par chocs électroniques décroît en même temps. On peut alors admettre, au cours de la postluminescence lointaine, un mécanisme de recombinaison entre les ions Ne_2^+ et les électrons présents, avec dissociation moléculaire et formation de deux atomes. L'étude de la recombinaison des ions positifs et des électrons dans un gaz rare excité par des impulsions d'ondes centimétriques a été faite par de nombreux expérimentateurs, notamment BIONDI (14) (15) (16), JOHNSON, MAC CLURE et HOLT (17) (18). Les valeurs des coefficients de recombinaison obtenus par ces auteurs sont incompatibles avec l'hypothèse d'une recombinaison ions atomiques-électrons.

Ainsi BATES (19) (20) admet-il l'existence d'ions moléculaires Ne_2^+ probablement formés pendant la décharge et au cours des premières microsecondes qui suivent. Il se produirait après la fin de l'impulsion une recombinaison moléculaire dissociative suivant le schéma :

$$Ne_2^+ + e^- \longrightarrow Ne + Ne^*$$

Etant donné la faible stabilité des ions moléculaires Ne_2^+, l'énergie libérée par la recombinaison n'est pas très inférieure à celle qui est disponible dans la recombinaison des ions atomiques. On peut ainsi obtenir un atome de néon dans l'état fondamental et un atome de néon excité dont l'énergie est voisine de l'énergie d'ionisation de NeI soit environ 173 900 cm^{-1}. Le tableau (A) montre que l'on observe effectivement en postluminescence une augmentation de l'intensité des raies du spectre NeI qui correspondent à un état supérieur voisin de 172 000 cm^{-1}.

2. - SPECTRE DE L'OXYGENE

Bien qu'il ne semble pas possible de donner une interprétation complète et satisfaisante des différentes particularités du spectre de l'atome d'oxygène excité par des impulsions d'ondes centimétriques soit dans l'oxygène pur, soit dans les mélanges oxygène-néon, on peut cependant dégager quelques conclusions de l'analyse de nos différents résultats expérimentaux.

1. pendant la décharge l'excitation est plus faible que celle qu'ont réalisée FOWLER (21) et MIHUL (22). Ces auteurs utilisaient une décharge condensée et les données de MIHUL montrent que l'énergie mise en jeu est par décharge très supérieure à celle libérée dans le gaz par une impulsion de notre générateur. Cela permet d'expliquer que les spectres de FOWLER et de MIHUL sont très riches en raies O II et même O III et O IV alors que les nôtres comprennent seulement un petit nombre de raies du spectre d'arc et du premier spectre d'étincelle. Les électrons responsables de l'excitation

possédaient une grande énergie dans les décharges de FOWLER et de MIHUL. Il n'apparaît pas qu'il en soit de même lorsque l'excitation est produite par un champ de très haute fréquence et les résultats obtenus sont très différents.

2. les raies intenses du spectre d'arc O 1 sont excités pendant la durée de l'impulsion, à la fois dans l'oxygène pur et dans les mélanges avec le néon. On doit admettre que leur émission est produite par chocs électroniques pendant la période d'application du champ et vraisemblablement aussi, pendant les quelques microsecondes après la cessation du champ, tant que la température électronique est suffisante.

3. on observe également certaines raies du spectre de O 11 sur les clichés enregistrés pendant l'impulsion, aussi bien dans l'oxygène pur que dans le mélange néon-oxygène. Dans ce dernier cas, ces raies sont également visibles en postluminescence. Il est probable que leur émission est due aux chocs électroniques pendant l'impulsion et à un autre mécanisme quand elle a lieu au bout de plusieurs centaines de microsecondes après la cessation du champ. On doit cependant noter qu'il est impossible de séparer entièrement l'émission de décharge de celle des deux premières centaines de microsecondes qui la suivent, et de plus dans l'oxygène pur, la postluminescence est tellement brève qu'elle ne peut être étudiée isolément.

4. l'émission de l'oxygène au cours de la postluminescence relativement lointaine n'est certainement pas produite par des chocs électroniques, car la température électronique diminue rapidement après la fin de l'impulsion et, à l'instant où les spectrogrammes sont enregistrés, elle ne saurait être élevée. Or les raies apparaissant en postluminescence proviennent de niveaux élevés de l'ion O^+. On doit donc envisager soit des chocs de seconde espèce soit des réactions de recombinaison.

Nous allons examiner dans ce qui suit les différents processus possibles permettant d'expliquer l'excitation des niveaux élevés de l'ion O^+.

a) - Première hypothèse

Les états excités élevés de l'ion O^+ sont produits au cours de la recombinaison d'ions Ne^{++}, ou de chocs entre des ions Ne^{++} et des atomes ou des molécules d'oxygène.

Envisageons les réactions possibles conduisant aux états observés :

1.- $Ne^{++} + O$ (métastable) $+ e^- \longrightarrow Ne$ (métastable) $+ O^+$ (excité)

bilan énergétique (énergie en ev)

62,63	1,96	16,62	13,61 + 34,19
62,71		16,67	
62,74		16,71	
		16,85	
64,59 à 64,70 ev		64,42 à 64,65 ev	

états correspondants mis en jeu :

$$Ne^{++}\begin{cases} {}^3P_2^o \\ {}^3P_1^o \\ {}^3P_0^o \end{cases} \quad O\begin{cases} {}^1D_2 \end{cases} \qquad Ne\begin{cases} {}^3P_2^o \\ 1 \\ 0 \\ \\ {}^1P_1^o \end{cases} \quad O^+\begin{cases} {}^2F_{3\frac{1}{2}}^o \end{cases}$$

Il y a dans ce cas excellente résonance. Il est difficile d'appliquer les règles de WIGNER ($\Delta S = 0$) et de WINANS ($\Delta J = 0$) car il se forme un électron. Toutefois si l'on tient compte du spin de l'électron, il est possible qu'il n'y ait pas contradiction avec ces règles.

2.- Ne^{++} + O (métastable) ⟶ Ne^{+} + O^{+} (excité)

	21,56	13,61 +	28,67
	21,66		28,50
64,59	63,84		63,94
64,67	63,67		63,77
64,70			

Etats correspondants mis en jeu :

Ne^{++} $^3P_2$ 1 0 $^1D_2$ 0 Ne^{+} $^2P^{o}_{1½}$ ½ $^2D^{o}_{2½}$ $^4F_{2½}$ 1½

Malgré le fait que la résonance ne soit pas parfaite les règles de WIGNER et WINANS sont satisfaites pour certaines des transitions aboutissant à l'état $^2D^{o}$. Pour l'état ^4F, seule la règle de WINANS est satisfaite. Le niveau ^4F (J = 4½) ne devrait pas être excité autant que les niveaux ^4F (J = 2½ et J = 1½), c'est peut-être ce qui expliquerait l'absence de la raie 4 075,868 Å (J : 3½ - 4½) habituellement très intense dans les décharges condensées. Toutefois, la raie 4 072,164 Å (J : 2½ - 3½) devrait être également excitée, et bien qu'elle soit plus intense normalement que 4 069,89 Å (J : 1½ - 2½) et 4 069,63 Å (J : ½ - 1½), elle n'est pas observée. On notera cependant qu'une seule combinaison aboutit à l'état ^4F (3½) et deux aux 2 niveaux ^4F (2½ et 1½).

3. - Ne^{++} + O ⟶ Ne^{+} + O^{+} (excité)

bilan énergétique :

62,63	21,56	13,61 +	26,25
62,71	21,66		26,22
62,74		61,39 à 61,52	

La différence d'énergie pourrait apparaître sous forme d'énergie cinétique des deux ions qui se repoussent.

Les états correspondants mis en jeu sont :

	$^3P_2$		$^3P_2$		$^2P^o_{1½}$		$^2D^o_{2½}$
Ne^{++}	1	0	1	Ne^+	½	O^+	1½
	0		0				

La règle de WIGNER n'est pas satisfaite, celle de WINANS peut l'être

Ce processus semble assez peu probable car il ne permet pas de comprendre pourquoi cet état est excité sélectivement.

4.- Ne^{++} + O (métastable) ⟶ Ne^+ + O^+ (excité)

62,63			21,56		
62,71		4,19	21,66	13,61 +	31,46
62,74					
	66,82			66,63	
	66,90			66,73	
	66,93				

Etats correspondants mis en jeu :

	$^3P_2$			$^2P^o_{1½}$		$^2P_{1½}$
Ne^{++}	1	0	$^1S_0$	Ne^+	O^+	
	0			½		½

La résonance est bonne. Les règles de WIGNER et WINANS sont satisfaites. On observe seulement la raie 4 691,47 Å (J : ½ - ½), mais la raie 4 690,97 Å (J : ½ - 1½) est certainement confondue avec elle, et les raies 4 701,23 Å (J : 1½ - 1½) et 4 701,76 Å (J : 1½ - ½) sont superposées à la raie 4 702,53 Å du néon qui est très intense.

5.- Ne^{++} + O^- ⟶ Ne^+ + O^+ (excité) + e^-

62,63			21,56		26,25
62,71	-	1,50	21,66	13,61 +	26,22
62,74					
61,13			61,52		61,42
61,21			61,49		61,39
61,24					

Etats mis en jeu :

	$^3P_2$		$^2P^o_{1½}$		$^2P^o_{1½}$	$^2D^o_{2½}$
Ne^{++}	1	O^-	½	Ne^+	½	O^+ 1½
	0					

Il est probable que l'on doit faire intervenir de l'énergie cinétique, en raison de l'attraction des ions positifs et négatifs et de la répulsion des ions positifs formés. Si l'on tient compte de l'électron libéré, il est possible que ce mécanisme ne soit pas en désaccord avec les règles de WIGNER et WINANS.

On doit noter à propos de cette première hypothèse, qu'en post-luminescence le spectre de Ne^+ n'est pas observé, aussi bien dans le néon pur qu'en présence d'oxygène. Il semble assez anormal, si les ions Ne^{++} jouent un rôle important, comme on le suppose ici, qu'on n'obtienne par recombinaison aucune raie de Ne^+.

b.- Deuxième hypothèse

Des ions O^{++} seraient fournis, soit pendant la décharge par choc électronique, soit par transfert de charge avec des ions Ne^{++} créés dans la décharge.

1.- Une recombinaison directe avec un électron

$$O^{++} + e^- \longrightarrow O^+ \text{ (excité)} + h\nu$$

est peu probable. Les probabilités de recombinaison radiative sont considérées comme faibles.

2.- La recombinaison avec un ion négatif

$$O^{++} + O^- \longrightarrow O^+ \text{ (excité)} + O$$

est un phénomène de probabilité plus grande - une partie de l'énergie peut apparaître sous forme d'énergie cinétique des atomes formés, car il peut y avoir à la fois conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement.

Bilan énergétique :

O^{++}	+	O^-
35,15	-	1,50

33,65 ev

Pour atteindre 34,19 ev (état $^2F^o_{3½}$), il faudrait que l'énergie cinétique initiale soit utilisée. On ne comprend donc pas pourquoi un niveau serait excité sélectivement.

3.- Si l'atome O formé est métastable on a :

O^{++}	+	O^-	$\longrightarrow$	O^+ (excité)	+	O (métastable)
				31,46		1,96
33,65 ev				33,42 ev		

La résonance est bonne. Les états sont :

	$^3P_2$		$^2P^o_{1½}$		$^2P_{½}$		$^1D_2$
O^{++}	1 0	O^-	½	O^+		0	

La règle de WIGNER est en défaut, mais celle de WINANS peut être satisfaite.

4.- La réaction

$$O^{++} + O^{-} \longrightarrow O^{+}\ (\text{excité}) + O\ (\text{métastable})$$

			28,67		
					4,19
			28,50		
33,65 ev			32,86 ev	32,69	ev

se ferait avec une moins bonne résonance avec les états :

	$^3P_2$		$^2P_{1½}$		$^4F_{2½}$	$^2D_{2½}$	$^1S_0$
O^{++}	1	O^{-}	½	O^{+}	1½		0
	0						

Dans le cas où l'ion O^+ serait excité à l'état ^4F, les règles de WIGNER et WINANS s'appliqueraient ; en revanche, l'excitation à l'état ^2D ne serait en accord qu'avec la deuxième. Toutefois, cette excitation sélective se comprend difficilement, si l'on tient compte du grand nombre d'états voisins de l'ion O^+ qui pourraient être excités dans les mêmes conditions.

5.- Réaction :

$$O^{++} + O_2^{-} \longrightarrow O^{+}\ (\text{excité}) + O + O$$

35,15	-	0,8		28,67		5,11
				28,50		
34,35				33,78		33,61

La résonance n'est pas excellente. Ici les règles de sélection ne sont pas connues et il n'est pas possible de prévoir les états formés.

$$O^{++} + O_2^- \longrightarrow O^+ \text{(excité)} + O + O\text{(métastable)}$$

		26,25	5,11	1,96
		26,22		
34,35		33,32	33,29	

Il est possible qu'une partie de l'énergie cinétique que les ions O^{++} et O_2^- doivent posséder au moment du choc puisse être transformée en énergie d'excitation. Si les états excités étaient $^4F_{2½}$ et $^2D^o_{2½}$, on aurait dans le deuxième membre :

$$\begin{matrix} 28,67 \\ 28,50 \end{matrix} + 7,07 = \begin{matrix} 35,74 \\ 35,57 \end{matrix}$$

6. - Une recombinaison de O^{++} avec un électron et un troisième corps tel qu'un atome de néon dans son état fondamental ne peut conduire à un état de O^+ excité, élevé, que s'il y a transfert d'énergie de recombinaison en énergie cinétique :

$$\underset{35,15}{O^{++}} + e^- + Ne \longrightarrow O^+ \text{(excité)} + Ne$$

Pour l'état $^2F^o_{3½}$ (34,19 ev) cette énergie est seulement de 1 ev. Pour les autres elle serait bien plus élevée et à priori, on ne comprend pas pourquoi ces états sont spécialement excités. Le premier état excité de Ne se trouvant à 16,62 ev, l'ion O^+ ne peut être excité aux niveaux observés, si l'atome Ne prend de l'énergie d'excitation.

Le mécanisme

$$\underset{35,15}{O^{++}} + e^- + \begin{matrix} Ne\text{ (métastable)} \\ 16,62 \\ 16,71 \end{matrix} \longrightarrow \underset{34,19}{O^+\text{ (excité)}} + \underset{16,62}{Ne\text{ (excité)}}$$

peut évidemment donner naissance aux états observés. Etant donné le nombre élevé d'états excités voisins, aussi bien pour O^+ que

pour Ne, il est difficile de prévoir quels sont les états favorisés par un tel mécanisme. Il est certain qu'après la fin de l'impulsion, les atomes métastables du néon sont en très grand nombre ; il semble, puisque les raies de O II apparaissent plus nombreuses en postluminescence qu'en décharge, qu'il en soit de même pour les ions O^+ et peut-être pour les ions O^{++} non excités. Toutefois la probabilité d'un choc triple, surtout entre particules qui ne semblent pas être les plus nombreuses dans le gaz, diminue vite quand on abaisse la pression.

7. - Mécanisme :

$$O^{++} + e^- + O \longrightarrow O^+ \text{ (excité)} + O \text{ (métastable)}$$

35,15 — 34,19 — 1,96
31,46 — ou 4,19

Etant donné la faible concentration de l'oxygène dans le mélange, des chocs triples entre ions et atomes d'oxygène et électrons sont très peu probables. Cette remarque s'applique également au processus suivant :

$$O^{++} + e^- + O_2 \longrightarrow O^+ \text{ (excité)} + O + O$$

35,15 — 31,46 — 5,11

Plus la proportion d'oxygène dans le mélange est élevée, plus la postluminescence est brève. Or dans l'oxygène pur, où la postluminescence est pratiquement inexistante, il est vraisemblable que la recombinaison se fait entre ions positifs et négatifs d'oxygène. Il semble que le néon joue donc le rôle d'un diluant qui réduit la probabilité des recombinaisons et accroît la durée du phénomène, ce que l'on peut voir par le calcul.

Cas de l'oxygène pur

Supposons que le nombre d'ions négatifs est assez élevé pour que l'on n'ait pas à tenir compte de la recombinaison des ions

positifs et des électrons, dont le coefficient de recombinaison est beaucoup plus faible.

La variation du nombre des ions positifs est :

$$-\frac{dn^+}{dt} = p_i n^+ n^-$$

Si les ions sont également chargés, et si $n^+ = n^-$, on a :

$$-\frac{dn}{dt} = p_i n^2$$

En intégrant :

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_o} = p_i t$$

$$n = \frac{n_o}{1 + n_o p_i t}$$

L'intensité lumineuse est proportionnelle à $-\frac{dn}{dt}$

$$I = -\frac{dn}{dt} = p_i \frac{n_o^2}{(1 + n_o p_i t)^2} = \frac{I_o}{(1 + n_o p_i t)^2}$$

Pour $t = \frac{1}{n_o p_i}$ elle devient $\frac{I_o}{4}$.

La décroissance est rapide parce que p_i est grand.

Cas du néon pur

Les charges négatives sont des électrons ; on remplace p_i par p_e.

$$I' = \frac{I_o'}{(1 + n_o p_e t)^2}$$

$t = \frac{1}{n_o p_e}$ est beaucoup plus grand pour une même concentration initiale de charge n_o, mais I_o' est inférieur à I_o.

Cas des mélanges à faible teneur en oxygène

On a un cas intermédiaire. Il faudrait faire un calcul complet en écrivant :

$$-\frac{dn^+}{dt} = p_i n^+ n^- + p_e n^+ n_e$$

avec $n^+ = n^- + n_e$

$$-\frac{dn^+}{dt} = p_i (n^+ - n_e) n^+ + p_e n^+ n_e$$

$$-\frac{dn^+}{p_i n^{+2} + (p_e - p_i) n_e n^+} = dt$$

or p_e est très nettement inférieur à p_i

$$\frac{dn^+}{p_i n^{+2} - p_i n_e n^+} = -\,dt$$

$$\frac{1}{n_e} \left| \text{Log.} \frac{n^+ - n_e}{n^+} \right|_{n_o^+}^{n^+} = -\,p_i t$$

$$\frac{1}{n_e} \text{Log.} \frac{n^+ - n_e}{n_o^+ - n_e} \cdot \frac{n_o^+}{n^+} = -\,p_i t$$

$$\frac{n^+ - n_e}{n_e^+ - n_e} \cdot \frac{n_o^+}{n^+} = \exp.(-n_e p_i t)$$

$n^+ \longrightarrow n_e$ quand $t \longrightarrow \infty$. La constante de temps du phénomène est $\frac{1}{n_e p_i}$. Elle est donc largement déterminée par la présence de la recombinaison ionique, tout au moins dans le premier stade, car ensuite, quand n^- devient faible, la recombinaison électronique intervient et on doit faire le calcul en tenant compte de p_e.

C. - Troisième hypothèse

L'ion Ne^+ possède un état ^4P et nous admettrons que la durée de vie de cet état est relativement grande. Il peut se combiner à l'état fondamental seulement : ce dernier est un état $^2P^o$. Bien que le spectre de Ne II fasse apparaître des séries d'intercombinaison doublets-quadruplets, nous admettrons que la probabilité de la transition $^2P^o$ - ^4P est faible, car la raie de résonance située dans l'U.V lointain n'a pas été observée.

1. - Ne^+ (métastable) + O ⟶ Ne + O^+ (excité)

	27,17		
21,56 +	27,23		13,61 + 34,19
	27,27		
48,73	48,79		47,80
	48,83		

$^4P_{2½}$	$^3P_2$	^1S_o	$^2F^o_{3½}$
1½	1		
½	0		

La résonance est assez bonne. La règle de WINANS peut être satisfaite, alors que celle de WIGNER ne l'est pas.

2. - Ne^+(métastable) + O_2^- ⟶ Ne + O + O^+ (excité) + e^-

48,73		
48,79	- 0,8	5,11 + 13,61 + (28,67 (28,50
48,83		
47,93		47,39
47,99		47,22
48,03		

La résonance est assez satisfaisante, mais on ne connait pas de

règles de sélection analogues aux règles de WIGNER et WINANS dans le cas de chocs entre atomes et molécules. Il est difficile de savoir pourquoi, dans cette hypothèse, les états ^4F et $^2D^o$ sont excités de préférence aux états voisins. En outre, on ne peut expliquer pourquoi dans l'état ^4F il y a excitation sélective de certains niveaux.

3. - Ne^+ (métastable) + O^- ⟶ Ne + O^+ (excité) + e^-

48,73 48,79 48,83	- 1,50	13,61 + 31,46	
47,23 47,29 47,33		45,07	

$^4P_{2½}$ $^2P^o_{1½}$ $^1S_0$ $^2P_½$

Ne^+ O^- Ne O^+

1½ ½

Il est difficile d'interpréter à l'aide de ce mécanisme l'excitation de l'état ^2P car il existe de nombreux niveaux de O^+, pour lesquels la condition de résonance est mieux remplie ; d'autre part, la règle de WIGNER n'est pas satisfaite dans cette réaction.

4. - Ne^+ (métastable) + O_2 ⟶ Ne + O + O^+ (excité)

48,73 48,79 48,83	5,11 + 13,61 +31,46
	50,18

Le bilan énergétique est déficitaire, il faudrait que la molécule O_2 possède de l'énergie de vibration qui se transforme en énergie d'excitation.

3. DISCUSSION DES DIFFERENTES HYPOTHESES - CONCLUSIONS

Aucune des hypothèses ci-dessus ne rend parfaitement compte de l'ensemble des phénomènes ; on peut toutefois faire à leur sujet les remarques suivantes :

1.- Comme il a été dit plus haut, les ions Ne^{++}, dont la première hypothèse suppose l'existence avec une concentration suffisante, devraient donner naissance en principe au spectre de Ne^{+} par recombinaison directe avec des électrons. Or ce dernier n'est pas visibl en postluminescence et nous avons vu que la présence de l'oxygène ne modifie pas sensiblement l'émission du néon.

Néanmoins cette objection ne peut être regardée comme rédhibitoire, car si les coefficients de recombinaison $Ne^{++} - e^{-}$ et $Ne^{+} - e^{-}$ sont du même ordre, aucun des deux mécanismes atomiques de recombinaison ne doit jouer un rôle appréciable. Ainsi, en définitive, n'est-il pas impossible que les ions Ne^{++} existent au sein du gaz en assez grande proportion, pour intervenir dans l'émission de postluminescence par l'un des mécanismes proposés (notamment le processus 4.- qui satisfait aux règles de sélection).

2.- On pourrait penser que le processus de recombinaison basé sur l'existence des ions O^{++} devrait jouer un rôle aussi bien dans l'oxygène pur que dans les mélanges contenant du néon, et même, que leur importance serait plus grande dans le premier cas que dans le second. On serait alors tenté d'attribuer à certains mécanismes classés sous cette rubrique, l'excitation des raies de OII observées à la fois dans l'oxygène pur, et en décharge comme en postluminescence dans le mélange néon-oxygène. En fait la dissociation de l'oxygène est d'autant plus forte que la pression partielle de ce gaz dans le mélange est plus faible. C'est donc le cas dans les mélanges contenant peu d'oxygène. Dans ces conditions d'ailleurs, la vitesse moyenne des électrons à la fin de l'impulsion, est certainement plus élevée que dans l'oxygène pur puisque le premier état excité de l'atome de néon se trouve à 16,57 eV au-dessus du

niveau fondamental. Ainsi, n'est-il pas interdit de penser que dans l'oxygène pur, il y a moins d'ions O^{++} que dans les mélanges néon-oxygène étudiés. Dans ces mélanges les ions O^{++} peuvent d'ailleurs être produits par échange de charge avec les ions Ne^{++}. Il ne semble donc pas qu'il y ait d'objection majeure à envisager que certains mécanismes de recombinaison entre ions O^{++} et atomes ou molécules d'oxygène chargés négativement jouent un rôle important au cours de la postluminescence.

3.- Il est difficile de se prononcer en ce qui concerne les réactions faisant intervenir l'ion Ne^+ (^4P) car la durée de vie de cet état n'est pas connue. C'est seulement dans le cas où celle-ci serait grande que la concentration des ions Ne^+ (^4P) devrait être suffisante pour que les mécanismes proposés dans la troisième hypothèse jouent un rôle effectif.

4.- Les atomes métastables Ne (^3P) se trouvent certainement en grand nombre en fin d'impulsion. Plusieurs auteurs ont montré que la destruction de ces atomes est lente. Un calcul fait à partir des données expérimentales de GRANT (23) a conduit à des durées de vie de l'ordre de la milliseconde dans une décharge du type de celle utilisée ici (24). L'excitation des niveaux de l'ion O^+ ne peut avoir lieu avec des atomes de Ne (^3P) qu'à partir d'ions O^+ préalablement excités, ou au cours de chocs triples. Comme l'ion O^+ ne possède pas d'état inférieur métastable, on doit éliminer le premier cas. Des chocs triples tels que :

$$Ne\ (\text{métastable}) + Ne\ (\text{métastable}) + O^+ \longrightarrow 2\ Ne + O^+\ (\text{excité})$$

$$Ne\ (\text{métastable}) + Ne + O \longrightarrow 2\ Ne + O^+\ (\text{excité})$$

conduisent respectivement à des ions O^+ d'énergie 33,14 eV et 25,42 eV et non aux états observés. De plus les chocs triples sont peu probables à la pression de 0,5 mm de Hg à laquelle nous observons la postluminescence.

5.- On a vu plus haut que le spectre moléculaire de l'oxygène ionisé (premier et deuxième systèmes négatifs) n'est intense que si la pression partielle de l'oxygène est relativement élevée. Le spectre de O_2^+ disparait presque complètement dans les mélanges néon-oxygène à faible concentration en oxygène. Ce phénomène est certainement en relation avec l'accroissement de la dissociation moléculaire lorsque la pression partielle de l'oxygène diminue, mais il y a aussi d'autres causes. Le nombre d'ions moléculaires formés directement par chocs électroniques est vraisemblablement moins considérable dans les mélanges à faible teneur d'oxygène, et comme la vitesse des électrons est plus élevée, cette ionisation, lorsqu'elle se produit, conduit à une dissociation en O et en O^+. Il est probable qu'en réalité le plus grand nombre d'ions atomiques provient d'échanges de charges avec les atomes de néon ionisés et de chocs de deuxième espèce plutôt que de collisions électroniques.

P A R T I E "11"

-:-:-:-:-:-:-

ANALYSE DE LA STRUCTURE DE ROTATION D'UN CERTAIN NOMBRE DE BANDES DU SYSTEME $D^2\Pi_g \longrightarrow A^2\Pi_u$ de N_2^+ (25)

Les recherches effectuées sur le spectre de la molécule N_2^+ avaient montré l'existence de trois systèmes de bandes :

- le **système** $B^2\Sigma_u^+ \longrightarrow X^2\Sigma_g^+$ observé dans le visible et le proche ultra-violet ;

- le système $C^2\Sigma_u^+ \longrightarrow X^2\Sigma_g^+$, situé dans l'ultra-violet du vide ;

- le système infra-rouge $A^2\Pi_u^+ \longrightarrow X^2\Sigma_g^+$.

Plus récemment, en soumettant à l'action d'impulsions d'ondes centimétriques, un mélange d'azote et de néon, J. JANIN et J. D'INCAN (26) ont observé un quatrième système de bandes qu'ils ont attribué à une transition électronique entre un nouvel état $D^2\Pi_g$ et l'état $A^2\Pi_u$.

L'appareillage utilisé dans leurs mesures n'avait pas permis d'obtenir des spectres de densité suffisante pour pouvoir effectuer des mesures précises et détaillées dans la région ultra-violette située au-dessous de 2400 Å. A l'aide du spectrographe Z_3 Jobin et Yvon et de plaques Kodak S.W.R., nous avons pu mesurer plus en détail et interpréter dix bandes de ce système et calculer avec une meilleure précision les constantes de rotation et de vibration.

C H A P I T R E "1"

-:-:-:-:-:-:-

- CONDITIONS EXPERIMENTALES -

Le système $D^2\Pi_g \longrightarrow A^2\Pi_u$ est faiblement excité lorsqu'un mélange de néon et d'azote est soumis, dans des conditions bien déterminées, à des impulsions d'ondes centimétriques. Les conditions les meilleures sont obtenues avec un mélange renfermant environ 1 % d'azote sous pression totale de 1 mm de Hg. Même dans ces conditions, qui sont particulièrement favorables, et en utilisant des plaques très rapides Kodak S.W.R., les temps de pose sont encore de l'ordre de trente heures.

L'azote a été préparé par décomposition thermique de l'azide de sodium N_3Na. Ce produit est débarrassé des gaz et de la vapeur d'eau occlus par un chauffage préliminaire sous vide à 100°. La décomposition se fait brutalement entre 250 et 300°.

Les sources de référence utilisées sont :

- l'étincelle entre électrodes de cuivre ;
- la lampe à vapeur de mercure Philips B.P. 93 109

Les raies émises par ces sources ont servi de repères dans les mesures de longueurs d'ondes ; celles-ci sont calculées à l'aide d'une formule d'interpolation hyperbolique. La raie interne du carbone 2 478,58 Å, qui apparaît dans notre décharge, nous a permis de vérifier qu'il n'y avait pas de décalage entre le spectre à étudier et le spectre de référence.

Les nombres d'ondes ont été déduits des longueurs d'ondes

mesurées au moyen de la table de conversion de Kayser.

Remarque : La dispersion du spectrographe utilisé nous permet de faire des mesures de longueurs d'ondes avec une erreur variant de 0,01 Å dans les cas les plus favorables, à 0,03 Å lorsque les raies sont superposées ou très faibles. Dans la région spectrale étudiée, l'erreur correspondante sur les nombres d'ondes varie de 0,2 à 0,6 cm^{-1}.

C H A P I T R E "11"

-:-:-:-:-:-:-

- FORMULES DE COMBINAISON POUR UNE TRANSITION $^2\Pi - {}^2\Pi$ -

1.- FORMULES GENERALES

Dans le cas d'états de doublets, les termes de rotation ont été calculés théoriquement par HILL et VAN VLECK (27). Ils sont exprimés par les formules suivantes :

$$F_1(J) = B_v \left[(J + \tfrac{1}{2})^2 - \Lambda^2 - \tfrac{1}{2} \sqrt{4(J+\tfrac{1}{2})^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right] - D_v J^4$$

$$F_2(J) = B_v \left[(J + \tfrac{1}{2})^2 - \Lambda^2 + \tfrac{1}{2} \sqrt{4(J+\tfrac{1}{2})^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right] - D_v (J+1)^4$$

avec $Y = \frac{A}{B_v}$

B_v est la constante de rotation relative au niveau de vibration v et A est la constante de couplage entre le spin S et le moment angulaire orbital. $F_1(J)$ et $F_2(J)$ donnent respectivement les séries de termes correspondant à $J = K - \frac{1}{2}$ et $J = K + \frac{1}{2}$.

En tenant compte des règles de sélection, nous obtenons l'expression des nombres d'ondes des composantes de rotation pour les branches P_1, P_2, R_1 et R_2, dans le cas des transitions électroniques entre deux états $^2\Pi$. Les formules correspondantes, dans lesquelles J désigne le nombre quantique de rotation de l'état inférieur, sont reproduites ci-dessous.

2. - FORMULES DONNANT LES BRANCHES P et R DANS UNE TRANSITION $^2\Pi - {}^2\Pi$

a.- Branche P_1

$$P_1 = \nu_o + F'_1(J-1) - F''_1(J)$$

$$P_1 = \nu_o + B'_v\left[(J-\tfrac{1}{2})^2 - 1 - \tfrac{1}{2}\sqrt{4(J-\tfrac{1}{2})^2 + Y'(Y'-4)}\right] - D'(J-1)^4$$

$$- B''_v\left[(J+\tfrac{1}{2})^2 - 1 - \tfrac{1}{2}\sqrt{4(J+\tfrac{1}{2})^2 + Y''(Y''-4)}\right] + D''J^4$$

b.- Branche P_2

$$P_2 = \nu_o + F'_2(J-1) - F''_2(J)$$

$$P_2 = \nu_o + B'_v\left[(J-\tfrac{1}{2})^2 - 1 + \tfrac{1}{2}\sqrt{4(J-\tfrac{1}{2})^2 + Y'(Y'-4)}\right] - D'J^4$$

$$- B''_v\left[(J+\tfrac{1}{2})^2 - 1 + \tfrac{1}{2}\sqrt{4(J+\tfrac{1}{2})^2 + Y''(Y''-4)}\right] + D''(J+1)^4$$

c.- Branche R_1

$$R_1 = \nu_o + F'_1(J+1) - F''_1(J)$$

$$R_1 = \nu_o + B'_v\left[(J+\tfrac{3}{2})^2 - 1 - \tfrac{1}{2}\sqrt{4(J+\tfrac{3}{2})^2 + Y'(Y'-4)}\right] - D'(J+1)^4$$

$$- B''_v\left[(J+\tfrac{1}{2})^2 - 1 - \tfrac{1}{2}\sqrt{4(J+\tfrac{1}{2})^2 + Y''(Y''-4)}\right] + D''J^4$$

d.- Branche R_2

$$R_2 = \nu_o + F'_2(J+1) - F''_2(J)$$

$$R_2 = \nu_o + B'_v\left[(J+\tfrac{3}{2})^2 - 1 + \tfrac{1}{2}\sqrt{4(J+\tfrac{3}{2})^2 + Y'(Y'-4)}\right] - D'(J+2)^4$$

$$- B''_v\left[(J+\tfrac{1}{2})^2 - 1 + \tfrac{1}{2}\sqrt{4(J+\tfrac{1}{2})^2 + Y''(Y''-4)}\right] + D''(J+1)^4$$

Les constantes D' et D", qui interviennent dans les termes correctifs, tiennent compte de la variation du moment d'inertie de la molécule en rotation. Si l'on veut obtenir une bonne concordance entre les nombres d'ondes mesurés et calculés il n'est pas possible de négliger ces termes. Pour l'état inférieur nous avons admis la valeur D" = 4.10^{-6} cm^{-1} déduite par DOUGLAS de l'étude des bandes du système $A^2\Pi_u \longrightarrow X^2\Sigma^+_g$ (28). Pour l'état $D^2\Pi_g$, nous avons calculé D' par la méthode indiquée plus loin.

La numérotation des niveaux de vibration pour les états $D^2\Pi_g$ et $A^2\Pi_u$ est celle utilisée antérieurement par D'INCAN et confirmée par le calcul des probabilités de transition de GRANDMONTAGNE, D'INCAN et JANIN (29).

C H A P I T R E "III"

-:-:-:-:-:-:-

- STRUCTURE FINE DES BANDES DU SYSTEME $D^2\Pi_g$ $A^2\Pi_u$ -

1. - CALCULS DES CONSTANTES DE ROTATION

Le calcul des constantes de rotation et de vibration a été conduit par les méthodes suivantes :

- calcul des constantes par les formules de combinaison ;
- comparaison des nombres d'ondes calculés et mesurés et légère rectification éventuelle des valeurs déduites du calcul précédent.

a.- Première méthode

Les valeurs des constantes de rotation peuvent être déterminées à l'aide d'une formule de combinaison obtenue en éliminant B', Y' et Y" dans les expressions de P_1, P_2, R_1, R_2.

On a :

$$B'_v = \frac{\left[R_1(J) - P_1(J)\right] + \left[R_2(J) - P_2(J)\right] + D'\left[(J+2)^4 + (J+1)^4 - J^4 - (J-1)^4\right]}{8\left(J + \frac{1}{2}\right)} \quad (1$$

$P_1(J)$, $P_2(J)$, $R_1(J)$ et $R_2(J)$ sont les nombres d'ondes des composantes de nombre quantique J, mesurés sur les clichés.

Dans une première détermination de B', nous avons laissé de côté le terme correctif en D', c'est-à-dire utilisé l'expression simplifiée :

$$B'_v = \frac{\left[R_1(J) - P_1(J)\right] + \left[R_2(J) - P_2(J)\right]}{8\left(J + \frac{1}{2}\right)} \quad (2)$$

Les résultats figurent dans le tableau "1".

Pour des valeurs élevées de J, la valeur de B'_v déduite de la formule simplifiée (2) s'écarte de plus en plus de la valeur moyanne de B'_v qhe l'on peut calculer en utilisant seulement les premières composantes de rotation. Les valeurs obtenues sont de pl en plus faibles à mesure que J augmente. Ainsi à partir de J = 20, devient-il nécessaire de tenir compte du terme supplémentaire négligé dans le calcul approché. Ce terme $\Delta B'_v$ croît avec J et s'ajoute aux valeurs de B'_v calculées par la formule (2). Sa valeu est :

$$\Delta B'_v = \frac{D' \left[(J+2)^4 + (J+1)^4 - J^4 - (J-1)^4 \right]}{8 \left(J + \frac{1}{2}\right)} \qquad (3$$

ce qui donne :

$$D' = \frac{8\left(J + \frac{1}{2}\right) \cdot \Delta B'_v}{(J+2)^4 + (J+1)^4 - J^4 - (J-1)^4} \qquad (4$$

Pour déterminer D' cette formule a été appliquée aux dernière composantes de rotation de la bande 6,3 qui ont été mesurées (Tableau "11").

b.- Deuxième méthode

Les nombres d'ondes des différentes raies ont été calculés à partir des expressions données plus haut pour les branches P_1, P_2, R_1 et R_2. Mais les valeurs des constantes de rotation obtenues par la méthode précédente ont été légèrement modifiées de façon à donner une meilleure concordance entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées. Les constantes de couplage utilisées sont A' =- 16,5pour l'état supérieur et A" =-74,6 pour l'état inférieur

T A B L E A U "1"

J	Bande 5 - 3
6,5	1,004
7,5	0,997
8,5	0,999
9,5	1,000
10,5	1,016
11,5	1,001
12,5	0,998
13,5	1,005
14,5	1,002
15,5	0,998
16,5	0,999
17,5	0,995
18,5	1,001
19,5	0,996
20,5	1,002

$B'_m = 1,001$

J	Bande 6 - 3
8,5	0,986
9,5	0,973
10,5	0,980
11,5	0,986
12,5	0,991
13,5	0,977
14,5	0,981
15,5	0,983
16,5	0,980
17,5	0,979
18,5	0,981

$B'_m = 0,982$

J	Bande 7 - 2
6,5	0,970
7,5	0,964
8,5	0,972
9,5	0,963
10,5	0,952
11,5	0,969
12,5	0,959
13,5	0,956
14,5	0,960
15,5	0,959
16,5	0,962
17,5	0,957
18,5	0,956
19,5	0,958

$B'_m = 0,961$

J	Bande 8 - 5
6,5	0,957
7,5	0,947
8,5	0,933
9,5	0,936
10,5	0,942
11,5	0,943
12,5	0,941
13,5	0,933
14,5	0,945
15,5	0,937
16,5	0,940
17,5	0,942
18,5	0,938
19,5	0,942
20,5	0,946

$B'_m = 0,941$

J	Bande 9 - 5
6,5	0,913
7,5	0,916
8,5	0,915
9,5	0,916
10,5	0,917
11,5	0,924
12,5	0,915
13,5	0,916
14,5	0,918
15,5	0,923
16,5	0,920
17,5	0,917
18,5	0,920
19,5	0,916
20,5	0,920

$B'_m = 0,919$

T A B L E A U "11"

B A N D E 6,3			
J	$B'_v = \frac{R_1 - P_1 + R_2 - P_2}{8\,(J + \frac{1}{2})}$	B'_v	D'
20,5	0,978	0,004	$4{,}5.10^{-6}$
21,5	0,974	0,008	$6{,}2.10^{-6}$
22,5	0,977	0,005	$4{,}7.10^{-6}$
23,5	0,979	0,003	$2{,}6.10^{-6}$
24,5	0,976	0,006	$4{,}8.10^{-6}$
25,5	0,973	0,009	$6{,}6.10^{-6}$
26,5	0,974	0,008	$5{,}5.10^{-6}$
27,5	0,973	0,009	$5{,}7.10^{-6}$
28,5	0,972	0,010	$5{,}9.10^{-6}$
29,5	0,970	0,012	$6{,}6.10^{-6}$
30,5	0,969	0,013	$6{,}7.10^{-6}$

Valeur moyenne : $D'_m = 5.10^{-6}\ cm^{-1}$

Dans les tableaux suivants figurent pour chaque bande les nombres d'ondes calculés et mesurés des composantes de rotation des quatre branches observées.

BANDE : 4 - 3

B' = 1,023

B" = 1,678

ν_o = 40.516,7 cm^{-1}

J	P_1 Calculs	P_1 Mesures	P_2 Calculs	P_2 Mesures	R_1 Calculs	R_1 Mesures	R_2 Calculs	R_2 Mesures
1,5			40.480,2		40.548,8		40.489,8	
2,5	40.535,7	40.535,4	75,9	75,4	47,3		88,9	
3,5	29,1	29,7	69,3		44,4	44,4	86,4	
4,5	20,9	20,7	61,5	61,0	40,4	40,0	82,8	
5,5	11,7	11,1	52,3	51,8	35,1	35,0	78,1	78,7
6,5	01,1	00,8	41,7		28,3	28,4	71,7	71,4
7,5	489,1	488,7	30,1	30,5	20,6	20,0	64,0	64,6
8,5	75,8	75,4	17,0	17,4	11,2	11,1	55,2	55,7
9,5	61,4	61,0	02,4	02,9	00,7	00,8	44,9	45,1
10,5	45,4	45,6	386,8	387,4	488,9	488,3	33,3	33,6
11,5	28,4	28,1	69,6	69,6	75,8	75,4	20,6	20,3
12,5	09,9	09,6	51,3	51,9	62,3	61,6	06,1	06,9
13,5	390,2	390,2	31,3		45,8	45,6	390,4	390,2
14,5	69,2	69,6	10,4	10,1	28,7	28,1	73,4	74,0
15,5	46,9	47,5	287,9	288,6	10,3	10,0	55,1	55,3
16,5	23,2	23,7	64,4		390,8	390,2	35,6	
17,5	298,8	299,2	39,8	39,5	69,4	69,6	14,0	13,5
18,5	72,2	71,7	12,8	13,0	47,9	47,5	292,0	291,7
19,5	45,1		184,9	185,3	24,6	24,6	68,3	

4 - 3 (suite)

20,5	40.216,1	40.216,5	40.155,9	56,4	40.299,8	299,2	40.243,1	43,2
21,5	186,1	186,1	25,5	25,8	73,8	73,7	16,8	16,5
22,5	54,8	55,3	093,7	093,8	46,5	46,3	189,2	189,2
23,5	22,1	22,3	60,9	60,4	17,9	17,2	59,2	59,8
24,5	088,2	087,5	26,2	26,9	188,0	187,6	29,7	29,2
25,5	53,1	52,7	39.990,5	39.990,2	56,9	56,4	098,1	097,5
26,5	16,5	16,6	53,4	52,8	24,4	23,9	65,0	64,9
27,5	39.978,8	39.978,5	15,0	14,8	090,9	091,5	30,5	30,4
28,5	39,6	39,6	875,3	874,9	55,4	55,1	39.994,7	39.994,8
29,5	899,4	899,0	34,0	34,0	19,1		57,6	58,0
0,5	57,5	57,1	791,8	791,6	39.981,3		19,3	19,0
1,5	14,6	14,4	47,9	47,7	42,4		879,3	880,0
2,5	770,1		02,9		01,9		38,1	38,2

BANDE : 5 - 2

B' = 1,003
B" = 1,698

b_o = 43.120,3 cm^{-1}

J	P_1 Calculs	P_1 Mesures	P_2 Calculs	P_2 Mesures	R_1 Calculs	R_1 Mesures	R_2 Calculs	R_2 Mesures
1,5			43.084,8	43.084,5	43.152,1	43.151,4	43.093,3	43.093,
2,5	43.139,2	43.138,7	79,4	79,6	50,6	51,0	92,0	91,
3,5	32,3	32,0	72,5	73,1	47,5	47,1	89,3	89,
4,5	24,0	24,6	64,2	64,4	43,0	42,8	85,2	84,
5,5	14,1	13,8	54,8	54,9	37,1	37,1	79,9	79,
6,5	03,1	03,0	43,7	44,2	29,9	29,3	72,9	73,
7,5	090,7	090,2	31,3	31,4	21,4	21,3	64,6	64,
8,5	76,8	76,5	17,6	17,7	11,4	10,8	55,0	54,
9,5	61,6	60,9	02,4	02,5	00,2	00,1	43,8	44,
0,5	44,9	44,2	42.985,7	42.986,3	087,6	087,1	31,4	31,
1,5	27,0	26,8	67,6	67,8	73,6	73,1	17,4	17,
2,5	07,6	07,3	48,2	48,2	58,0	57,6	02,0	02,
3,5	42.986,9	42.986,3	27,2	27,6	41,3	41,0	42.985,1	42.986,
4,5	64,7	64,5	05,2	05,5	23,1	22,7	67,0	67,
5,5	41,3	40,7	881,5	881,7	03,6	03,5	47,2	47,
6,5	16,5	16,2	56,5	56,6	42.982,7	42.982,6	26,3	26,
7,5	890,4	890,2	32,0	32,3	60,5	60,4	03,9	04,
8,5	62,7	62,4	02,1	02,4	36,9	36,6	879,8	880,
9,5	33,8	34,2	772,8	772,2	12,0	11,9	54,5	54,
0,5	03,5	03,4	42,1	42,1	885,6	885,3	27,7	

BANDE : 5 - 3

B' = 1,003
B" = 1,678

ν_o = 41.306,5 cm^{-1}

J	P_1 Calculs	P_1 Mesures	P_2 Calculs	P_2 Mesures	R_1 Calculs	R_1 Mesures	R_2 Calculs	R_2 Mesures
1,5			41.271,1	41.270,4	41.338,4	41.338,4	41.279,6	
2,5	41.325,5	41.324,6	65,7	64,6	36,9	36,6	78,3	78,
3,5	18,6	19,0	59,0	58,8	34,0	33,7	75,8	76,
4,5	10,5	10,8	50,9	50,3	29,6	29,9	71,3	70,
5,5	01,2	00,9	41,6	42,8	24,1	23,7	66,7	67,
6,5	290,3	290,8	30,9	31,4	17,2	17,4	60,2	61,
7,5	78,1	78,7	18,7	18,5	08,8	08,9	52,2	52,
8,5	64,5	64,6	05,3	06,0	299,2	299,3	42,8	43,
9,5	49,6	50,3	190,6	191,3	88,3	88,3	32,1	33,
10,5	33,4	33,2	74,4	74,2	76,1	76,2	20,1	20,
11,5	16,0	16,1	56,8	57,6	62,5	62,5	06,5	07,
12,5	197,0	197,2	38,0	38,6	47,3	47,7	191,7	192,
13,5	76,9	77,0	17,7	17,8	31,3	31,4	75,5	76,
14,5	55,1	55,2	096,0	096,8	13,7	14,0	57,8	58,
15,5	32,4	32,5	73,0	73,7	194,6	195,0	38,8	39,
16,5	08,2	08,3	48,8	48,9	74,4	74,2	18,6	18,
17,5	082,7	083,0	23,1	23,3	52,9	52,8	096,9	096,
18,5	55,9	55,8	40.995,9	40.995,9	30,1	30,1	73,6	73,
19,5	27,7	28,0	67,3	67,5	05,9	05,9	49,0	48,

5 - 3 (suite)

20,5	40.998,2	40.998,1	40.937,4	40.937,6	41.080,3	41.080,8	41.023,0	41.023,3
21,5	67,5	67,5	06,3	06,0	53,4	53,3	40.995,8	40.995,9
22,5	35,3	35,3	873,6	873,5	25,2	25,3	67,1	67,5
23,5	01,8	01,8	39,4	39,6	40.995,7	40.995,9	37,0	37,6
24,5	866,9	867,2	04,1	04,4	64,8	64,1	05,5	06,0
25,5	30,9	31,0	767,3	767,5	32,6	31,9	872,8	873,5
26,5	793,5	793,0	29,2	29,0	899,2	898,9	38,6	38,6
27,5	54,5	54,4	689,7	689,5	64,1	64,0	02,9	02,6
28,5	14,4	14,4	48,7	48,7	27,8	27,3	765,9	765,5
29,5	672,9	672,5	06,5	06,3	790,4	790,2	27,7	27,3
30,5	30,0	29,5	562,9	563,1	51,3	51,1	688,1	687,4
31,5	585,6	585,2	17,5	17,2	10,8	10,6	46,5	47,2
32,5	40,2	40,0	471,4	471,4	669,3	669,3	04,1	04,4
33,5	493,1		23,7	23,2	26,0	25,2	560,6	560,1
34,5	43,9	43,0	374,3	374,5	581,9	580,9	15,2	14,3
35,5	395,1	394,9	23,7	23,9	36,2	35,8	468,5	

BANDE : 6 - 2

B' = 0,983
B" = 1,698

ν_o = 43.886,6 cm^{-1}

J	P_1 Calculs	P_1 Mesures	P_2 Calculs	P_2 Mesures	R_1 Calculs	R_1 Mesures	R_2 Calculs	R_2 Mesures
1,5			43.851,1	43.851,5	43.918,4		43.859,4	43.859,7
2,5	43.905,4	43.905,2	45,4	45,7	16,8	16,4	57,6	58,4
3,5	898,5	898,6	38,5	38,6	13,5	14,1	55,0	
4,5	90,0	90,5	30,0	30,7	08,7	08,8	50,7	51,5
5,5	80,2	80,5	20,4	20,7	02,8	02,9	45,0	45,7
6,5	69,5	69,0	09,1	09,6	895,3	895,3	37,7	38,6
7,5	56,2	56,2	796,4	796,8	86,4	86,5	29,2	29,9
8,5	42,1	42,3	82,3	82,7	76,1	76,1	19,1	19,8
9,5	26,4	26,7	66,8	67,0	64,3	64,3	07,7	08,0
10,5	09,5	09,6	49,9	50,2	51,2	51,5	794,6	794,9
11,5	791,1	791,4	31,5	31,6	36,8	36,9	80,2	80,6
12,5	71,2	71,2	11,6	11,7	20,6	20,7	64,2	64,5
13,5	50,0	50,2	690,2	690,3	03,4	03,6	46,8	47,1
14,5	27,4	27,8	67,4	67,6	784,6	784,8	27,9	27,8
15,5	03,5	03,4	43,1	43,2	64,5	64,5	07,5	07,7
16,5	678,1	678,1	17,5	17,7	43,0	43,5	685,8	685,9
17,5	51,2	51,4	590,2	590,1	20,0	20,5	62,6	62,3
18,5	23,0	22,8	61,6	62,2	695,7	695,8	37,8	37,9
19,5	43.593,3	43.593,3	31,5	31,7	70,0	69,8	11,5	11,6

6 - 2 (suite)

20,5	43.562,2	43.562,2	43.500,0	43.500,0	43.642,6	43.643,2	43.583,9	43.583,8
21,5	30,0	30,0	467,0	466,9	13,9	14,3	55,1	54,6
22,5	495,7	496,0	32,6	32,7	584,1	583,8	24,2	24,3
23,5	60,7	60,9	396,7	397,5	52,9	52,8	492,2	492,0
24,5	23,9	23,7	59,3	58,9	19,8	19,9	58,7	58,4
25,5	385,8	386,2	20,6	20,4	485,5	485,6	24,1	23,7
26,5	46,4	46,5	280,3	280,3	49,9	49,5	387,5	387,7
27,5	05,3	05,4	38,7	38,5	12,8	12,4	49,6	49,7
28,5	263,0	262,9	195,5	195,6	374,1	374,1	10,4	10,3
29,5	19,3	19,5	50,7	50,8	34,3	34,0	269,6	269,0
30,5	173,9	174,3	04,8	04,7	293,0	292,4	27,2	26,9

BANDE : 6 - 3

B' = 0,983
B" = 1,678

ν_o = 42.072,7 cm^{-1}

J	P_1 calculs	P_1 Mesures	P_2 Calculs	P_2 Mesures	R_1 Calculs	R_1 Mesures	R_2 Calculs	R_2 Mesures
1,5			42.037,2	42.037,6	42.104,4	42.104,7	42.045,6	42.046,1
2,5	42.091,8	42.091,5	31,8	31,9	03,0	02,6	44,3	44,3
3,5	84,8	84,8	25,0	25,6	00,1	099,9	41,1	41,8
4,5	76,5	76,7	16,7	17,3	096,1	96,2	37,5	37,6
5,5	66,9	66,9	07,3	07,4	89,3	89,6	32,0	31,9
6,5	55,8	55,8	41.996,2	41.995,9	82,2	82,0	25,0	25,6
7,5	43,5	43,4	83,9	83,5	73,5	73,7	16,7	17,3
8,5	29,7	29,6	70,1	70,7	63,6	63,9	07,0	07,4
9,5	14,4	14,8	55,0	55,7	52,3	52,4	41.995,9	41.995,9
10,5	41.997,9	41.997,8	38,5	39,2	39,6	39,7	83,2	83,5
11,5	79,9	79,7	20,5	20,9	25,5	25,6	69,3	69,7
12,5	60,5	60,8	01,1	01,2	09,9	10,0	53,9	54,1
13,5	39,9	40,4	880,3	880,7	41.993,1	41.993,5	36,9	37,0
14,5	17,9	18,0	58,1	58,4	75,1	75,1	18,6	19,0
15,5	894,5	894,4	34,5	34,8	55,4	55,7	899,0	899,3
16,5	69,6	69,6	09,6	09,7	34,6	34,6	78,0	78,0
17,5	43,5	43,5	783,1	783,3	12,3	12,3	55,5	55,5
18,5	16,0	16,2	55,2	55,4	888,9	889,1	31,3	31,6
19,5	787,1	787,5	25,9	26,5	63,7	63,5	06,0	06,2

6 - 3 (suite)

20,5	41.756,9	41.756,9	41.695,3	41.695,5	41.837,2	41.837,2	41.779,1	41.779,5
21,5	25,3	25,8	63,1	63,6	09,5	09,7	51,1	51,5
22,5	692,2	692,4	29,7	29,8	780,5	780,2	21,4	21,8
23,5	58,0	58,0	594,6	594,6	50,0	49,9	690,3	690,6
24,5	22,2	22,4	58,2	58,4	17,9	18,0	57,8	58,0
25,5	585,3	585,4	20,5	20,7	784,8	784,9	24,0	23,5
26,5	46,8	46,5	481,1	481,4	50,2	49,8	588,6	588,4
27,5	06,9	06,7	40,5	40,8	14,0	14,0	52,0	51,5
28,5	465,7	465,4	398,6	[illegible],7	576,6	576,4	13,7	13,2
29,5	23,2	22,9	55,0	55,3	38,0	37,6	474,1	473,5
30,5	379,1	378,7	10,2	10,5	497,7	496,6	33,3	32,6
31,5	33,5	33,4	264,2	264,3	56,2	55,9	390,5	390,0
32,5	286,5	286,2	06,5	07,1	13,1	12,5	46,5	46,0

BANDE : 7 - 2

B' = 0,963
B" = 1,698

ν_o = 44.629,9 cm^{-1}

J	P_1 Calculs	P_1 Mesures	P_2 Calculs	P_2 Mesures	R_1 Calculs	R_1 Mesures	R_2 Calculs	R_2 Mesures
1,5			44.594,5		44.661,4		44.602,6	
2,5	44.648,6	44.647,8	88,8	88,5	59,5		00,9	
3,5	41,7	41,2	81,7	81,1	56,2	56,3	597,8	598,0
4,5	32,9	32,8	73,1	73,1	51,2	51,2	93,2	92,8
5,5	23,0	22,7	63,2	63,2	45,0	44,8	87,2	86,7
6,5	11,5	11,3	51,7	50,9	37,3	37,0	79,7	79,5
7,5	598,6	598,0	38,8	38,4	28,1	27,8	70,7	70,3
8,5	84,1	83,7	24,3	23,9	17,3	17,5	60,3	60,1
9,5	68,2	68,0	08,4	08,3	05,3	05,2	48,3	48,1
10,5	50,8	50,9	491,2	491,3	591,7	591,4	34,9	34,6
11,5	32,1	31,9	72,1	72,0	76,8	77,1	19,8	19,8
12,5	11,7	11,6	51,9	51,7	60,2	60,1	03,4	02,9
13,5	490,2	490,3	30,0	29,9	42,4	42,2	485,4	485,1
14,5	67,0	66,9	06,6	06,3	23,1	22,7	65,8	65,7
15,5	42,5	42,6	381,7	381,6	02,3	02,3	44,7	44,6
16,5	16,5	16,1	55,3	55,2	480,0	480,1	22,2	22,0
17,5	389,0	389,1	27,4	27,5	56,3	56,2	398,3	398,2
18,5	60,2	60,2	298,2	298,2	31,4	30,9	72,7	72,8
19,5	29,7	29,9	67,3	67,3	04,7	04,7	45,6	45,8

7 - 2 (suite)

20,5	44.297,7	44.298,2	44.235,3	44.235,1	44.376,6	44.376,9	44.317,1	44.316,7
21,5	64,8	64,9	01,2	01,3	47,3	47,6	287,1	287,5
22,5	29,9	30,0	165,8	166,2	16,4	16,7	55,5	55,7
23,5	193,9	194,3	28,9	29,3	284,0	284,1	22,5	22,6
24,5	56,2	56,6	090,6	090,8	50,2	50,6	187,9	188,4
25,5	17,2	17,6	51,7	51,1	14,9	15,4	52,1	52,1

BANDE : 7 - 3

B' = 0,963
B" = 1,678

ν_o = 42.815,9 cm^{-1}

J	P_1 Calculs	P_1 Mesures	P_2 Calculs	P_2 Mesures	R_1 Calculs	R_1 Mesures	R_2 Calculs	R_2 Mesures
1,5			42.780,5	42.780,1	42.847,4		42.788,6	42.789,2
2,5	42.834,7		74,9	74,4	45,6	45,3	87,0	87,0
3,5	27,8	27,7	68,2	68,0	42,4	42,6	84,2	84,5
4,5	19,4	19,8	59,6	59,4	37,7	37,8	79,7	80,1
5,5	09,6	09,6	50,0	49,3	31,6	31,7	74,2	74,4
6,5	798,3	798,4	38,7	38,5	24,2	24,0	66,8	66,2
7,5	85,6	85,5	26,2	26,0	15,2	15,2	58,2	57,7
8,5	71,7	71,6	12,1	11,7	05,0	04,6	48,0	47,5
9,5	56,0	55,9	696,6	696,6	793,1	793,1	36,5	36,2
10,5	39,2	38,5	79,6	79,8	80,0	80,1	23,4	23,2
11,5	20,8	21,0	61,2	61,0	65,5	65,6	08,9	08,8
12,5	01,0	00,4	41,4	41,2	49,4	49,3	692,8	693,1
13,5	679,9	679,8	20,1	19,9	32,1	32,3	75,3	75,6
14,5	57,4	56,9	597,2	596,9	13,3	13,2	56,4	56,9
15,5	33,4	33,4	73,0	72,9	693,1	693,1	36,1	36,1
16,5	07,9	08,3	47,5	46,8	71,6	71,6	14,4	14,3
17,5	581,1	581,1	20,3	20,1	48,5	48,3	591,1	591,9
18,5	53,1	52,7	491,7	491,7	24,2	24,3	66,3	65,7
19,5	23,4	23,5	61,6	61,2	598,4		39,9	40,0

7 - 3 (suite)

20,5	42.492,4	42.491,7	42.430,2	42.429,9	42.571,1	70,9	42.512,2	42.511.7
21,5	60,1	60,1	397,1	397,1	42,5	42,5	483,1	482,5
22,5	26,1	26,2	62,8	62,7	12,4	11,7	52,5	52,2
23,5	390,8	390,9	26,8	26,7	481,0	480,8	20,5	20,5
24,5	54,2	54,8	289,6	289,6	48,1	48,4	337,0	386,5
25,5	16,3	16,3	50,9	51,2	13,9	13,8	52,1	51,7
26,5	276,7	276,8	10,6	10,6	378,2	378,0	15,6	16,2
27,5	35,8	36,2	169,0	168,9	41,0	40,7	277,6	276,8
28,5			25,7	26,1	02,3	01,6	38,2	38,0

BANDE : 8 - 2

B' = 0,943
B" = 1,698

ν_o = 45.350,7 cm^{-1}

J	P_1 Calculs	P_1 Mesures	P_2 Calculs	P_2 Mesures	R_1 Calculs	R_1 Mesures	R_2 Calculs	R_2 Mesures
1,5								
2,5								
3,5								
4,5								
5,5								
6,5								
7,5								
8,5								
9,5			45.227,5	45.227,6	45.323,8	45.324,1	45.266,6	45.266,2
10,5	45.269,8	45.269,8	09,8		09,9	09,7	52,7	53,2
11,5	50,6	50,6	190,4	190,2	294,5	294,1	37,1	36,9
12,5	29,8	30,2	69,7	70,5	77,2	78,0	20,0	19,5
13,5	07,8	07,6	47,2	47,0	59,0	58,8	01,4	01,1
14,5	184,1	184,1	23,3	23,2	39,1	39,5	181,2	180,9
15,5	59,1	59,2	097,7	097,7	17,6	17,7	59,4	59,2
16,5	32,5	32,3	70,7	70,9	194,8	194,9	36,4	36,4
17,5	04,4	04,6	42,2	42,1	70,4	70,5	11,6	11,4
18,5	074,8	074,9	12,2	11,8	44,3	44,6	085,2	084,9
19,5	43,7	43,9	44.980,5	44.980,4	17,1	17,5	57,2	57,5

8 - 2 (suite)

20,5	45.011,1	45.011,8	44.947,5	44.947,7	45.088,3	45.088,3	45.027,8	45.027,4
21,5	44.977,1	44.977,6	12,7	12,8	57,9	57,5	44.996,9	44.996,8
22,5	41,6	41,9	76,5	76,9	26,2	26,6	64,3	64,7
23,5	04,5	05,3	38,7	39,2	44.993,0	44.992,7	30,4	30,3

BANDE : 8-5

B' = 0,943
B" = 1,638

ν_o = 40.000,0 cm^{-1}

J	P_1 Calculs	P_1 Mesures	P_2 Calculs	P_2 Mesures	R_1 Calculs	R_1 Mesures	R_2 Calculs	R_2 Mesures
1,5			39.964,8		40.031,4		39.972,8	
2,5	40.019,0		59,4		29,8	40.030,4	71,4	71,5
3,5	12,2	12,4	54,8		26,6	26,9	68,6	
4,5	04,1	04,6	44,7		22,1	22,7	64,3	64,8
5,5	994,4	994,8	35,0	35,4	16,2	16,6	58,8	58,2
6,5	83,4	83,6	24,2	23,6	08,8	09,4	51,6	52,0
7,5	71,1	71,5	11,9	11,6	00,1	00,6	43,3	43,1
8,5	57,5	58,0	898,3	898,3	39.990,2	39.990,2	33,3	33,3
9,5	42,4	42,6	83,2	82,7	78,8	78,5	22,2	21,7
10,5	25,9	26,1	66,7	66,5	66,0	66,4	09,6	09,7
11,5	08,1	08,3	48,7	48,3	51,9	52,0	895,5	895,1
12,5	888,9	889,2	29,3	29,4	36,4	36,5	79,8	80,0
13,5	68,2	68,4	08,8	08,7	19,4	19,0	63,0	62,6
14,5	46,3	46,1	786,7	786,3	01,2	01,1	44,7	44,7
15,5	23,0	23,6	63,0	62,8	881,6	881,4	24,8	24,7
16,5	798,3	798,4	38,1	37,5	60,7	60,6	03,7	03,1
17,5	72,3	72,2	11,7	11,1	38,3	38,2	781,1	780,8
18,5	44,9	44,7	683,9	683,7	14,8	14,4	57,0	56,6
19,5	16,1	15,7	54,7	54,1	789,6	789,7	31,3	30,8
20,5	685,6	685,3	24,1	23,6	63,1	62,8	04,4	05,1

BANDE : 9 - 5

B' = 0,921
B" = 1,638

ν_o = 40.698,7 cm^{-1}

J	P_1 Calculs	P_1 Mesures	P_2 Calculs	P_2 Mesures	R_1 Calculs	R_1 Mesures	R_2 Calculs	R_2 Mesures
1,5			40.663,6		40.729,9		40.671,3	
2,5	40.717,5	40.716,9	58,1		28,0		69,6	69,3
3,5	10,6	10,6	51,2		24,6	25,0	66,6	66,3
4,5	02,4	02,9	43,0	42,6	20,0	20,5	62,2	62,0
5,5	692,6	693,0	33,2	32,5	13,8	14,4	56,2	56,0
6,5	81,5	81,6	22,1	22,6	06,2	06,6	48,8	48,7
7,5	68,8	69,3	09,4	09,4	697,2	697,7	40,0	39,6
8,5	54,9	55,3	595,3	595,4	86,8	87,1	29,8	29,5
9,5	39,5	39,6	79,9	79,5	75,0	75,3	18,0	17,4
10,5	22,5	22,6	63,1	63,1	61,7	62,0	04,9	04,4
11,5	04,3	04,4	44,6	44,0	47,1	47,4	590.3	590,0
12,5	584,5	584,8	24,7	24,3	30,8	30,3	73,7	74,0
13,5	63,3	63,1	03,5	03,1	13,4	12,8	56,4	56,0
14,5	40,9	41,0	480,9	480,3	594,6	594,6	37,5	37,9
15,5	17,1	17,2	56,5	56,2	74,3	74,0	16,9	17,2
16,5	491,7	491,8	30,9	30,5	52,5	52,9	494,9	494,9
17,5	64,9	64,9	03,7	03,6	29,3	29,7	71,3	71,4
18,5	36,7	36,9	375,1	374,5	04,8	05,2	46,4	46,1
19,5	07,2	07,3	45,0	45,2	478,8	478,7	19,9	20,3

9 - 5 (suite)

20,5	40.376,2	40.376,4	40.313,6	40.313,5	40.451,4	40.451,8	40.392,1	40.392,6
21,5	43,7	44,1	281,7		22,6	23,2	62,8	62,5
22,5	09,9	10,1	46,2	246,3	392,5	392,6	32,0	
23,5	274,8	274,7	10,2	10,7	60,9	60,2	299,6	299,6
24,5	38,0	37,8	173,0	173,2	27,8	28,3	66,1	66,1
25,5	00,0	00,4	34,2	34,4	293,4	294,2	31,0	30,9
26,5	160,6	160,5	093,9	093,8	57,6	58,0	194,2	194,7
27,5	19,6	20,0	52,2	52,7	20,1	20,7	56,1	56,4
28,5	077,2	077,6	09,1	09,4	181,3	181,9	16,6	16,8
29,5	33,3	33,9	39.964,5	39.964,8	41,1	40,6	075,6	075,8
30,5	39.988,3	39.988,8	18,4	19,0	099,5	100,1	33,1	33,9
31,5	41,7	42,6	870,8	870,7	56,5	057,0	39.989,0	39.988,9
32,5	893,5		21,7		12,0	12,4	43,4	43,1

2.- VALEURS DES CONSTANTES DE ROTATION

Les études précédentes donnent les valeurs suivantes des constantes de rotation des états $D^2\Pi_g$ et $A^2\Pi_u$.

a.- Etat $D^2\Pi_g$

v'	B'
4	1,023
5	1,003
6	0,983
7	0,963
8	0,943
9	0,921

Ce tableau nous montre que la variation de B' en fonction de v' est approximativement linéaire :

$$B' = B'_e - \alpha'(v' + \tfrac{1}{2})$$

avec $\begin{cases} B'_e = 1{,}113\ cm^{-1} \\ \alpha' = 0{,}020\ cm^{-1} \end{cases}$

b.- Etat $A^2\Pi_u$

Pour l'état $A^2{}_u$ nous avons utilisé les valeurs suivantes :

v"	B"
2	1,698
3	1,678
5	1,638

ce qui donne :

$$B'' = B''_e - \alpha''(v'' + \frac{1}{2})$$

avec $\begin{cases} B''_e = 1{,}748 \text{ cm}^{-1} \\ \alpha'' = 0{,}020 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$

C H A P I T R E "IV"

-:-:-:-:-:-:-:-

- STRUCTURE DE VIBRATION -

Nous avons porté dans un tableau de Deslandres les nombres d'ondes des origines des bandes dont nous avons étudié la structure fine (Tableau III).

a) Structure de vibration de l'Etat $D^2\Pi_g$

Les écarts $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ entre les niveaux de vibration de l'état $D^2\Pi_g$ sont très voisins de ceux donnés par D'INCAN. Ces écarts peuvent être représentés par une équation de la forme :

$$\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = (w_e - w_e x_e + w_e y_e) - (2w_e x_e - 3w_e y_e)(v + \tfrac{1}{2}) + 3w_e y_e (v + \tfrac{1}{2})^2$$

A partir de trois quelconques valeurs de $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ du tableau de Deslandres, nous déduisons les constantes de vibration de l'état $D^2\Pi_g$; on obtient :

$$\begin{cases} w_e & = & 914{,}8 \text{ cm}^{-1} \\ w_e x_e & = & 13{,}13 \text{ cm}^{-1} \\ w_e y_e & = & 0{,}08 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

On peut alors calculer, au moyen de ces trois constantes, les écarts $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ pour les autres niveaux et les comparer aux valeurs mesurées.

TABLEAU "111"

v' \ v"	2		3	4	5
4			40.516,7		
			789,8		
5	43.120,3	1813,8	41.306,5		
	766,3		766,2		
6	43.886,6	1813,9	42.072,7		
	743,3		743,2		
7	44.629,9	1814,0	42.815,9		
	720,8				
8	45.350,7				40.000,0
					698,7
9					40.698,7

Valeurs calculées	Valeurs mesurées
789,8	789,8
766,3	766,3
743,3	743,3
720,8	720,8
698,8	698,7

b) Structure de vibration de l'état $A^2\Pi_u$

La structure de vibration de l'état inférieur correspond à la structure de vibration indiquée pour l'état $A^2\Pi_u$ par DOUGLAS (28).

c) Couplage des deux états électroniques

Les calculs ont été faits en prenant comme constantes de couplage de l'état supérieur A' = - 16,5 (ou 20,5) et de l'état inférieur A" = -74,6 (ou 81,4). En effet dans le calcul des nombres d'ondes intervient le produit $Y(Y - 4)$ avec $Y = \frac{A}{B}$. Les résultats sont les mêmes en prenant soit les valeurs positives de A' et A" soit les valeurs négatives. Dans la première hypothèse (A' et A" positifs), on suppose que les deux états sont réguliers. Dans la seconde hypothèse (A' et A" négatifs), les deux états sont inversés. La structure électronique généralement attribuée à l'ion N_2^+ ($A^2\Pi_u$) montre que l'état $A^2\Pi_u$ est un état inversé, ce qui conduit à admettre que l'état $D^2\Pi_g$ est lui-même inversé (2). Il faut remarquer que les travaux de MULLIKEN (30) ne laissent pas prévoir un état $^2\Pi$ stable dont l'énergie correspondrait à l'état supérieur de la transition électronique étudiée.

C H A P I T R E "V"

-:-:-:-:-:-:-

- TEMPERATURE D'EMISSION DU SYSTEME $D^2\Pi_g \longrightarrow A^2\Pi_u$ -

Dans le cas où l'excitation est due à des chocs électroniques la répartition des molécules excitées d'un gaz en équilibre thermique entre les divers niveaux de rotation est une répartition de Boltzman. L'intensité d'une raie est donc proportionnelle au facteur $e^{-\frac{E}{kT}}$ et aux probabilités de transition de l'état initial à l'état final. Si l'on considère que l'énergie électronique et l'énergie de vibration sont constantes pour une bande donnée, le facteur de proportionnalité se réduit à $e^{-\frac{E_r}{kT}}$, E_r désignant l'énergie de rotation du niveau considéré. La température d'émission peut donc être déduite de la structure de rotation. Nous utiliserons à cet effet une méthode d'iso-intensité. Si l'on connaît la répartition des intensités des différentes composantes d'une branche d'une bande déterminée, on peut tracer la courbe $I = f(J)$. Cette courbe présentant un maximum, il existe donc, pour chaque valeur de l'intensité, deux nombres quantiques J_1 et J_2 tels que $I = f(J_1,T) = f(J_2,T)$. La résolution graphique de cette équation permettra d'obtenir la température d'émission T.

Pour déterminer T nous avons choisi la bande 7,2 qui présente peu de superpositions de raies. La courbe de répartition des intensités à été obtenue à l'aide d'un galvanomètre enregistreur " Graphispot " Séfram branché sur le circuit de la cellule photoélectrique de mesure d'un densitomètre Huet. Le cliché se déplace avec une vitesse sensiblement constante devant la préfente de l'instrument, ce qui a été réalisé en entraînant le chariot par un moteur électrique accouplé à un "réducteur de vitesse". Une reproduction de l'enregistrement obtenu est montré planche A.

La courbe I représente les variations d'intensité des raies dans la branche P_2 en fonction de J. Seules ont été portées les intensités des raies bien séparées sur le graphique densitométrique.

Pour J = 7,5 et J = 21,5 les deux composantes de rotation de la branche P_2 ont même intensité.

L'intensité d'une raie, en émission, peut se mettre sous la forme :

$$I = g' \nu^4 \, i e^{-\frac{E_r}{kT}}$$

- le facteur g' est pratiquement constant pour une branche déterminée ;

- ν est le nombre d'ondes de la raie ;

- i est un facteur d'intensité qui dépend du nombre quantique de rotation et qui correspond aux probabilités de transition.

L'énergie du niveau supérieur est donnée par la relation :

$$E'_r = hc \, F_2(J')$$

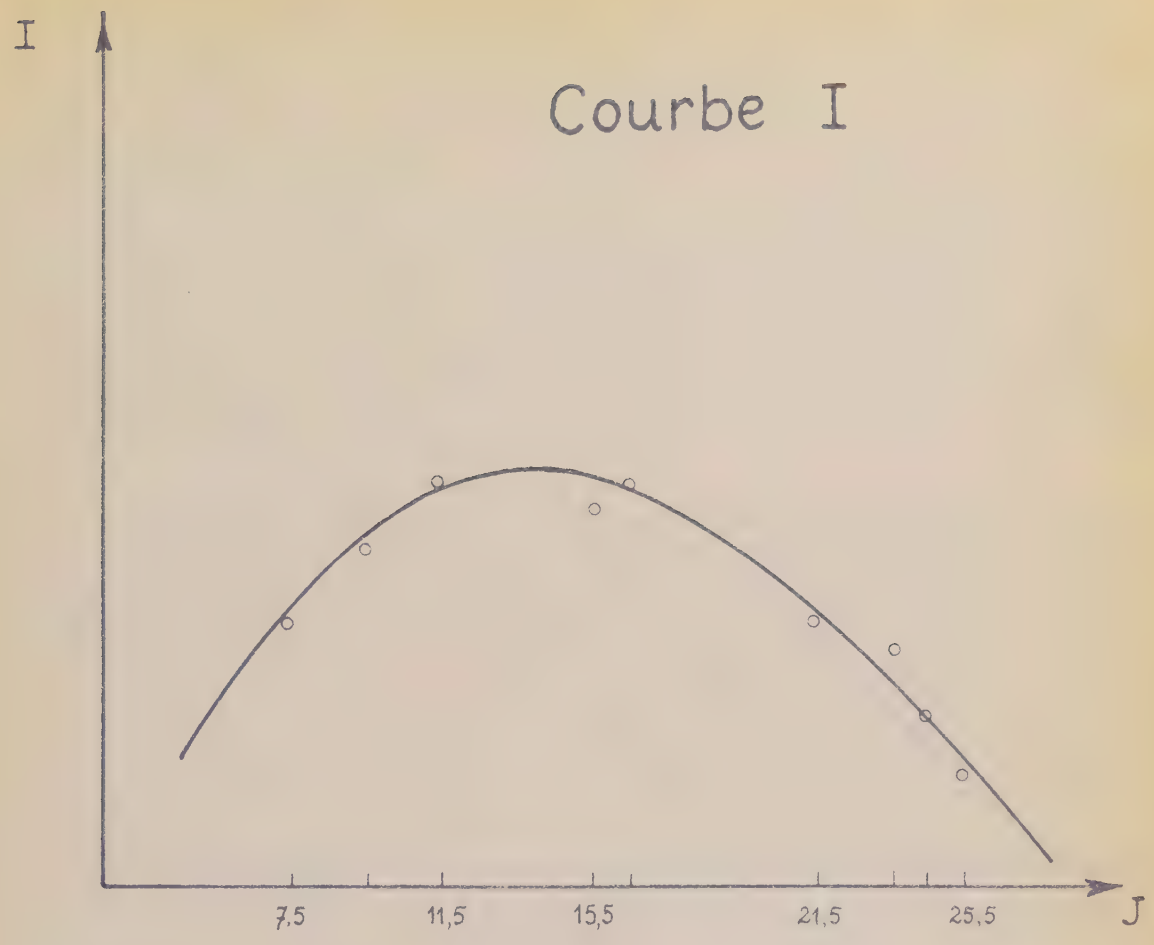
avec :

$$F_2(J') = B'_v\left[(J' + \tfrac{1}{2})^2 - 1 + \tfrac{1}{2}\sqrt{4(J' + \tfrac{1}{2})^2 + Y'(Y' - 4)}\right] - D'(J'+1)^4$$

où J' est le nombre quantique de l'état électronique supérieur. Pour la bande étudiée $B'_v = 0{,}963$ et de plus $A' = +20{,}5$. Nous négligerons le terme du quatrième degré, ce qui n'entraîne qu'une erreur inappréciable.

On sait que pour les branches P, $\Delta J = -1$ c'est-à-dire $J' = J - 1$. Ainsi les valeurs de J' sont-elles pour les deux composantes considérées J' = 6,5 et J' = 20,5. On en déduit :

$$\begin{cases} F_{6,5} = 57{,}6 \text{ cm}^{-1} \\ F_{20,5} = 445{,}9 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$



Intensité des raies dans la branche P_2
de la bande 7, 2

La constante de couplage A a une valeur intermédiaire entre les constantes de couplage correspondant au cas (a) de Hund - faible interaction entre les mouvements des noyaux et des électrons - pour lequel elles sont de l'ordre de la centaine, et les constantes du cas (b) de Hund - très faible couplage du spin avec l'axe internucléaire - pour lequel elles sont de quelques unités. Dans ces deux cas les facteurs d'intensité n'ont pas la même expression. Comme nous nous trouvons dans un cas intermédiaire, nous utiliserons les deux expressions du facteur d'intensité et nous comparerons les résultats obtenus.

Dans le cas (a), l'expression de i pour une transition $^2\Pi \longrightarrow {}^2\Pi$ et dans le cas d'une branche P nous est donnéed'après JOHNSON (31) par la relation :

$$i = \frac{J^2 - \Omega^2}{J}$$

$\Omega = \Lambda + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ donc : $\begin{cases} i_{7,5} = 7,2 \\ i_{21,5} = 21,4 \end{cases}$

Dans le cas (b) le facteur d'intensité s'exprime selon MULLIKEN (32) par la relation :

$$i = \frac{2(K - 1)(K^2 - \Lambda^2)}{K(2K - 1)}$$

On a $J = K - \frac{1}{2}$ d'où : $\begin{cases} i_{7,5} = 7,4 \\ i_{21,5} = 21,4 \end{cases}$

Les valeurs obtenues dans les deux cas sont peu différentes, aussi pouvons-nous adopter leur moyenne.

En résumé, les intensités des deux raies utilisées pour le calcul de la température d'émission s'écrivent :

$$I_{7,5} = g' \cdot 393,5.10^{16} \cdot 7,3 \cdot \exp. \left[- \frac{1,439 \cdot 57,6}{T} \right]$$

$$I_{21,5} = g' \cdot 381,7.10^{16} \cdot 21,4 \cdot \exp. \left[- \frac{1,439 \cdot 445,9}{T} \right]$$

La température T sera obtenue finalement en résolvant graphiquement le système :

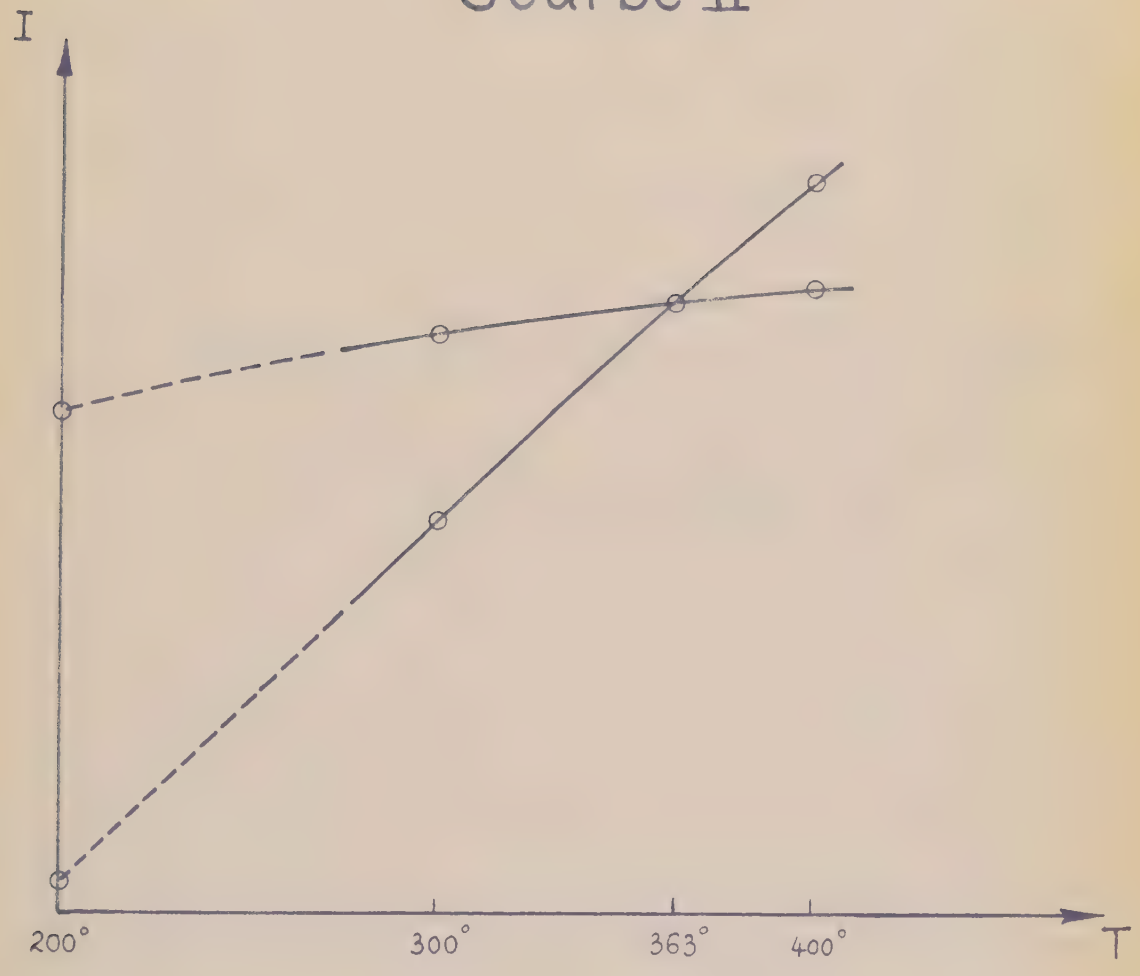
$$y_1 = 393,5 \cdot 7,3 \cdot \exp. \left[- \frac{57,6}{T} \right]$$

$$y_2 = 381,7 \cdot 21,4 \cdot \exp. \left[- \frac{445,9}{T} \right]$$

Les courbes correspondantes sont représentées sur le graphique suivant, (Courbe II).

Au point d'intersection, on obtient T = 363°K soit 90°C. Cette température "effective" semble être très voisine de la température vraie, car les parois de l'ampoule se trouvent effectivement à une température supérieure à la température ambiante et voisine de 50°C.

Courbe II



P A R T I E "111"

-:-:-:-:-:-:-

ETUDE DE LA POSTLUMINESCENCE DE LONGUE DUREE DANS L'AZOTE PUR OU RENFERMANT DES TRACES DE PRODUITS CARBONES (33)

Le dispositif stroboscopique utilisé dans la première partie permet d'étudier séparément le rayonnement émis pendant l'impulsion et le rayonnement de postluminescence pendant la période comprise entre deux impulsions, dont la durée est inférieure à $\frac{1}{400}$ s. Les caractéristiques du générateur d'ondes centimétriques utilisé ne permettent pas de diminuer beaucoup la fréquence de répétition des trains d'ondes de haute fréquence, donc d'augmenter sensiblement la durée séparant deux impulsions. L'observation des phénomènes de postluminescence de plus longue durée, quand ils existent, ne peut donc se faire qu'en arrêtant le générateur d'énergie, ou plus simplement en coupant, grâce à un relai, la haute tension pulsée appliquée au magnétron. Il n'en serait pas de même si, au lieu d'opérer en régime statique, on opérait en régime dynamique ; il faudrait alors faire circuler le gaz devant le guide d'ondes et l'on pourrait examiner l'émission de postluminescence dans une autre partie de l'appareillage. Il est toutefois possible d'observer une postluminescence de durée supérieure à $\frac{1}{400}$ s au moyen du dispositif utilisé et sans avoir à supprimer l'excitation si, à l'intérieur de l'ampoule, la postluminescence apparait dans une zone différente de celle où se produit la décharge haute fréquence.

C H A P I T R E "1"

-:-:-:-:-:-:-

-ETUDE DE LA POSTLUMINESCENCE DE LONGUE DUREE EMISE PAR L'AZOTE-

Lorsque nous excitons de l'azote pur, à des pressions comprises entre quelques mm et quelques cm de Hg, nous observons, en avant de la décharge violacée, une luminescence diffuse jaunâtre qui remplit toute l'ampoule. Après coupure de la haute tension pulsée la lumière violacée disparait instantanément mais la luminescence jaune subsiste pendant plusieurs sesondes en s'affaiblissant progressivement.

En visant la zone de décharge, à la sortie du guide d'ondes, à travers le disque stroboscopique on observe également une postluminescence brun-jaune peu intense.

Ainsi nous observons 3 phases dans l'excitation de l'azote par des impulsions d'ondes centimétriques :

a) l'émission lumineuse se produisant pendant l'impulsion et que nous appelons décharge proprement dite ;

b)le rayonnement de postluminescence "brève" observé à l'aide du disque stroboscopique pendant les premières centaines de microsecondes qui suivent l'impulsion ;

c) le rayonnement de postluminescence "longue" émis pendant plusieurs secondes après la fin de l'impulsion.

Examinons successivement la nature des spectres enregistrés au cours de chacune de ces trois phases.

1. - Décharge.

Les clichés de la décharge montrent la présence des spectres de bandes de la molécule d'azote neutre et de la molécule d'azote ionisée.

- Le premier système positif $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ avec la répartition normale des intensités.

- Le deuxième système positif $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$.

- Le quatrième système positif $D^3\Sigma_u^+ - B^3\Pi_g$.

- La bande 1,6 du cinquième système positif $x(^1\Sigma_g^-) - a'(^1\Sigma_u^-)$.

- La bande 0,0 du système de simplets de Gaydon et Herman correspondant à la transition $c^1\Sigma - a^1\Pi$.

- Le système négatif de N_2^+ $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$.

Le système de bandes $D^2\Pi_g - A^2\Pi_u$ de N^+ que nous avons étudié dans la partie II n'apparait pas dans l'azote pur.

2.- Postluminescence brève.

La postluminescence breve est enregistrée environ 1,5 milliseconde après la fin de l'impulsion. Elle est très peu intense et sur le spectrogramme, pour une durée d'exposition de 6 heures, on ne peut déceler que la présence de deux bandes (4,1 et 5,2) du système rouge $^2\Pi - ^2\Sigma$ de CN. Ainsi, malgré les précautions prises nous n'avons pas pu éliminer totalement les impuretés carbonées mais leur spectre n'est visible qu'au cours de la postluminescence. L'examen spectroscopique de l'émission de postluminescence constitue donc une méthode très sensible de spectranalyse.

3.- Postluminescence de longue durée.

L'émission lumineuse correspondant à la postluminescence de longue durée a lieu dans une région distincte de la zone de décharge. On enregistre la postluminescence longue en disposant l'axe du spectrographe à angle droit de la direction du guide d'ondes et en visant le centre de l'ampoule ; on place un écran opaque devant la zone de décharge pour que celle-ci n'éclaire pas la fente du spectrographe. Le spectrogramme ainsi obtenu comprend

essentiellement le premier système positif de l'azote et quelques bandes du système violet de CN.

La répartition des intensités dans le premier système positif enregistré dans ces conditions est très différente de la répartition observée dans le spectre de la décharge. On note un accroissement très marqué de l'intensité des bandes provenant des niveaux de vibration 10, 11, 12 de l'état $B^3\Pi$ dans les séquences 3, 4 et 5. Cette répartition est celle que l'on observe dans le spectre de l'azote actif.

La postluminescence jaune de l'azote est connue depuis longtemps. Elle a été observée en 1900 par LEWIS (34) dans une décharge électrique condensée, en 1911 par STRUTT et FOWLER (35). L'explication de l'accroissement d'intensité des bandes correspondant aux transitions à partir des niveaux 10, 11, 12 de l'état supérieur a fait l'objet de nombreuses théories. Plusieurs hypothèses ont été envisagées successivement mettant en jeu des molécules d'azote métastables, des molécules N_3, des ions N_2^+, des atomes d'azote à l'état fondamental ou dans des états métastables. Les principales théories ont été proposées par SPONER (36), CARIO-KAPLAN (37), MITRA (38), OLDENBERG (39).

C H A P I T R E "11"

-:-:-:-:-:-:-

POSTLUMINESCENCE LONGUE DE L'AZOTE RENFERMANT DES IMPURETES CARBONEES

Les observations précédentes ont eu lieu immédiatement après un lavage de l'ampoule à l'acide fluorhydrique dilué et un dégazage sous vide à 400° C. On éliminait ainsi la plupart des impuretés carbonées probablement dues aux graisses employées. Mais après quelques remplissages la postluminescence évolue. Les bandes de CN se développent et s'intensifient. En même temps on note, en postluminescence longue, un affaiblissement des bandes du premier système positif de N_2 provenant des bas niveaux de l'état $B^3\Pi$ et, rapidement, il ne subsiste plus que les bandes correspondant aux niveaux de vibration supérieurs 10, 11, 12.

1.- SPECTRE DE CN EN POSTLUMINESCENCE LONGUE.

Les systèmes violet et rouge qui apparaissent alors en postluminescence sont très développés.

1) Système violet.

Ce système correspond à la transition $B^2\Sigma^+ \longrightarrow X^2\Sigma^+$. Il est formé de bandes dégradées vers les courtes longueurs d'ondes pour les transitions entre bas niveaux de vibration. La première analyse de cette partie du spectre fut donnée par JEVONS (40). Pour les niveaux de vibration plus élevés les bandes de ce système sont dégradées vers le rouge. Ces dernières, dites "bandes de queues", ont été excitées dans l'arc au carbone (41) et dans l'azote actif (42).

Sur nos spectrogrammes nous observons l'ensemble des bandes connues constituant le système violet, aussi bien celles qui sont

dégradées vers les courtes longueurs d'ondes, que les bandes de queues. Nous notons en plus quelques bandes nouvelles que nous avons attribuées à ce système.

Dans la région de 4900 Å on observe un groupe de 5 bandes dégradées vers le violet.

Les longueurs d'ondes des arêtes de ces 5 bandes ont été calculées en utilisant comme repères les raies émises par la lampe à vapeur de rubidium Philips 93 104. Compte tenu de la dispersion du spectrographe que nous avons utilisé dans le visible, les longueurs d'ondes sont connues avec une incertitude de l'ordre de 0,2 Å ; l'erreur correspondante sur les nombres d'ondes est au moins de 1 cm^{-1}. Les longueurs d'ondes des arêtes et les nombres d'ondes correspondants sont portés dans le tableau suivant :

λ en Å	ν en cm^{-1}	Intensité
4 954,3	20 183	faible
4 933,1	20 266	faible
4 911,5	20 355	moyenne
4 896,2	20 418	moyenne
4 887,8	20 453	forte

Ce groupe de 5 bandes est d'aspect tout à fait semblable aux séquences -2 et -1 du système violet situées respectivement vers 4 500 Å et 4 200 Å mais la structure de rotation est beaucoup moins développée.

Nous avons calculé théoriquement les nombres d'ondes des arêtes des bandes correspondantes du système violet. A cet effet, nous avons utilisé la formule :

$$\nu_h - \nu_o = \frac{(B' + B'')^2}{4(B'' - B')}$$

dans laquelle l'origine ν_o est déterminée à partir du tableau de Deslandres et les constantes B' et B" sont obtenues par interpolation des résultats connus.

Les 5 arêtes se classent comme il est indiqué dans le tableau "1".

Remarquons que pour les bandes d'arêtes situées à 4 896,2 Å et 4 887,8 Å il est impossible de faire une attribution définitive, les valeurs de ν_h étant très voisines pour les bandes 6,9 et 9,12 d'une part, 7,10 et 8,11 d'autre part. Il n'est d'ailleurs pas impossible que les deux bandes de chaque couple soient présentes surtout en ce qui concerne la bande 4 887,8 Å qui est beaucoup plus intense que les quatre autres.

2) Système rouge.

Le système rouge de CN est dû à la transition $A^2\Pi \longrightarrow X^2\Sigma^+$. Les niveaux de vibration inférieurs à v' = 11 de l'état $A^2\Pi$ sont facilement excités et les bandes correspondantes apparaissent presque toujours dans une décharge électrique lorsque des impuretés carbonées sont présentes. De nombreux auteurs ont travaillé sur ce système mais la première étude complète est due à JENKINS, ROOTS et MULLIKEN (43).

Sur nos clichés de postluminescence longue, il apparaît, en plus de ces bandes bien connues du système rouge, un assez grand nombre de bandes correspondant à des transitions issues de niveaux de vibration élevés compris entre v' = 14 et v' = 19. Ces bandes ont été, pour la plupart, observées récemment par DOUGLAS (44) dans le spectre d'une décharge à cathode creuse à travers l'hélium renfermant des traces de C_2N_2. Cependant, nous notons dans cette région, trois bandes supplémentaires dont les arêtes R_2 sont

TABLEAU "1"

v' \ v"	7	8	9	10	11	12	13	14
4	'20.266 "20.266							
5		'20.357 "20.355						
6			'20.421 "20.418					
7				'20.456 "20.453				
8					'20.456 "20.453			
9						'20.419 "20.418		
10								
11								'20.181 "20.183

' valeurs calculées.
" valeurs mesurées.

situés à :

4 670,2 Å (bande 15,6)
4 699,2 Å (bande 19,9)
5 135,7 Å (bande 19-10)

Nous avons porté dans le tableau "11" les énergies des niveaux de vibration supérieurs élevés excités en postluminescence longue ainsi que les transitions que nous avons observées. Ces énergies ont été déduites des valeurs de $\triangle G_{v+½}$ données par DOUGLAS (44).

TABLEAU "11"

Niveaux observés de l'état $A^2\Pi_i$	Energie de l'état supérieur en cm^{-1}	en eV	Bandes observées
14	31 840,7	3,95	14 - 6
15	33 266,9	4,12	15-6, 15-7, 15-8
16	34 666,9	4,30	16-7, 16,8
17	36 040,5	4,47	17-9, 17-10
18	37 387,6	4,64	18-9, 18-10,18-11
19	38 708,1	4,80	19-9, 19-10,19-11

2.- SPECTRE DE CN EN POSTLUMINESCENCE BREVE

En postluminescence brève les deux systèmes de CN apparaissent également mais le système rouge comprend seulement les bandes correspondant aux niveaux de vibration inférieurs à 11. Les nouvelles bandes observées par DOUGLAS et, dans nos expériences, en postluminescence longue, sont ici totalement absentes.

Dans le tableau "111" nous avons comparé les intensités visuelles des bandes du système rouge observées en postluminescence longue et en postluminescence brève. Ces intensités sont comptées dans une échelle de 0 à 10.

TABLEAU "111"

Transitions	Intensité en post-luminescence longue	Intensité en post-luminescence brève
5,2	10	10
4,1	10	10
3,0	7	7
8,4	7	6
7,3	8	8
6,2	8	8
5,1) 10,5)	8	7
19,11	5	
15,8	5	
4,0) 9,4)	4	4
18,10	5	
8,3	3	3
17,9	4	
7,2	4	3
6,1	3	2
16,8	3	
19,10	4	
5,0	3	1
15,7	4	

18,9	4	
14,6	4	
8,2	3	0
16,7	4	
19,9	5	
15,6	4	

C H A P I T R E "111"

-:-:-:-:-:-:-

POSTLUMINESCENCE LONGUE DE L'AZOTE RENFERMANT DES TRACES DE TETRACHLORURE DE CARBONE

Dans certains mélanges d'azote et de tétrachlorure de carbone la variation de l'intensité du rayonnement de postluminescence longue en fonction du temps, après suppression de l'excitation, est très différente de celle observée jusqu'ici dans l'azote pur (ou renfermant de très faibles quantités d'impuretés carbonées). Il nous a donc paru intéressant d'étudier ce phénomène.

1. - Etude qualitative du phénomène.

Si l'on excite un mélange renfermant environ 1 % de CCl_4 dans de l'azote sous une pression de 6 à 8 mm de Hg, on observe, en avant de la décharge violacée, un dard jaune conique dont la base se confond avec la décharge et dont la longueur est voisine de 2 cm. Aucune luminescence diffuse n'apparaît dans le reste de l'ampoule et il ne subsiste aucun phénomène lumineux appréciable si l'on supprime l'excitation. Rappelons que dans le cas de l'azote seul (ou renfermant des traces d'impuretés carbonées) pris sous cette même pression on obtenait une postluminescence intense et de très longue durée.

Si l'on abaisse la pression jusqu'à 1 ou 2 mm de Hg le dard grandit et finalement occupe tout le volume de l'ampoule en avant de la décharge ; dans ces conditions la "postluminescence longue" apparaît mais elle est peu intense et sa durée est relativement courte ; il en est de même, d'ailleurs, pour l'azote pur lorsque la pression est trop basse. L'introduction de 1 % de CCl_4 affaiblit donc considérablement le phénomène et pour des concentrations

supérieures en tétrachlorure il disparaît complètement quelle que soit la pression totale du mélange. Si l'on maintient constante la pression totale, on observe que le volume du dard diminue rapidement lorsque la concentration en tétrachlorure augmente ; il disparaît lorsque celle-ci est de 2 ou 3 %. Si l'addition de 10 à 20 % de tétrachlorure est faite en cours d'excitation la disparition de la luminescence jaune décrite précédemment n'est pas instantanée. On doit noter que ce n'est pas son intensité qui est réduite mais c'est le volume de la zone lumineuse qui diminue. Celle-ci se rétrécit progressivement ; elle se limite alors à une région proche de la décharge et elle disparaît totalement au bout de 10 à 15 secondes.

Si, sous une pression totale de 6 à 8 mm de Hg, la quantité de tétrachlorure introduite est de l'ordre de 0,2 à 0,5 % les phénomènes observés sont très différents et évoluent avec le temps.

En début d'excitation le dard jaune s'étend sur 3 cm et la postluminescence longue est très peu intense. Au cours des cinq minutes suivantes le dard se dilate progressivement jusqu'à occuper toute l'ampoule. La postluminescence longue s'accroît en intensité et en durée. Lorsque l'on coupe la haute tension pulsée, c'est-à-dire si l'on supprime l'excitation, le déclin de la postluminescenc est très différent de celui que l'on observait dans le cas de l'azote pur (ou renfermant des traces d'impuretés carbonées). Au lieu d'obtenir une décroissance continue de l'intensité lumineuse, on observe tout d'abord une diminution de l'intensité comme précédemment, mais ensuite, celle-ci croît, passe par un maximum et finalement décroît à nouveau et s'éteint.

Le maximum apparaît 1 s après la coupure de la haute tension.

Pour enregistrer l'allure exacte de la courbe de déclin du flux lumineux global nous avons utilisé un photo-multiplicateur

débitant sur une résistance de 100 K . La variation de la tension aux bornes de cette résistance est examinée au moyen d'un oscillographe.

Le déclin de la postluminescence longue a été cinématographié à 64 images / seconde de façon à étudier, en projection, le phénomène au ralenti. On a pu ainsi observer que l'exhaussement de l'intensité lumineuse se produit à partir du centre de l'ampoule en se propageant rapidement jusqu'aux parois.

On a examiné le spectre visible du rayonnement émis pendant la postluminescence longue. Ce spectre est absolument identique à celui de l'azote renfermant des traces d'impuretés carbonées.

En disposant le photomultiplicateur derrière la fente de sortie d'un monochromateur visant la postluminescence longue, on a constaté que le phénomène signalé plus haut se reproduit dans toute l'étendue du spectre visible aussi bien pour les bandes du système violet que celles du système rouge de CN, y compris les bandes du système rouge issues des hauts niveaux de vibration de l'état $A^2\Pi_i$.

C H A P I T R E "IV"

-:-:-:-:-:-:-

ESSAIS D'INTERPRETATION DES RESULTATS CONCERNANT LE SPECTRE DE CN

Un fait expérimental bien établi dans l'ensemble des phénomènes présentés par l'azote actif est que le spectre de l'afterglow de Lewis-Rayleigh est essentiellement formé des bandes du 1er système positif $B^3\Pi_g \longrightarrow A^3\Sigma_u^+$ issues des hauts niveaux de vibration v' = 12, 11 et 10. D'autre part, ce spectre caractéristique s'observe pendant un temps très long après la suppression de toute excitation.

Donc, quelle que soit la nature des substances actives, on doit aboutir à la formation de molécules N_2 dans les niveaux électroniques de vibration élevés de l'état B.

Les plus anciennes théories de l'azote actif supposent l'existence d'atomes d'azote.

Cette suggestion fut faite pour la première fois par RAYLEIGH (45) en 1911.

En 1925, SPONER (36) suggéra que la recombinaison des atomes se faisait par un processus de choc triple

$$N + N + M \longrightarrow N_2 \text{ (excité)} + M \text{ (excité)}$$

au cours duquel l'afterglow est émis. Ce processus par choc triple étant nécessairement lent on pouvait ainsi expliquer la durée exceptionnellement longue de la postluminescence mais on ne comprend pas pourquoi on aurait une excitation sélective de certains niveaux.

En 1929, CARIO et KAPLAN (37) proposèrent une autre théorie d'après laquelle la substance active est formée par un mélange de molécules N_2 métastables dans l'état $A^3\Sigma$ et d'atomes métastables ^2D et ^2P. La molécule métastable est portée à l'état $B^3\Pi_g$ par choc avec un atome ^2P suivant la réaction :

$$N_2(A^3\Sigma_u) + N(^2P) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N(^4S)$$

$$6{,}1 \text{ eV} + 3{,}56\text{eV} \qquad 9{,}7 \text{ eV}$$

Cette réaction donne naissance à une molécule d'azote excitée au niveau de vibration v = 11 (9,7 eV) de l'état $B^3\Pi_g$. Ce processus permet d'expliquer l'intensification sélective de certaines bandes du premier système positif.

En 1944, MITRA (38) émet l'hypothèse que l'azote actif est constitué par un mélange d'ions N_2^+ et d'électrons. L'excitation sélective de certaines bandes du premier système positif s'expliquerait alors par la neutralisation des ions N_2^+ dans un choc triple avec une molécule d'azote qui absorberait l'excès d'énergie

$$N_2^+(^2\Sigma_g) + e^- + N_2(^1\Sigma_g) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g,\ v = 10) + N_2(A^3\Sigma_u)$$

$$15{,}58 \text{ eV} \qquad 9{,}26 \text{ eV} \qquad 6{,}1 \text{ eV}$$

En fait, la probabilité d'une recombinaison avec un électron par choc triple est faible, elle est très inférieure à la probabilité de recombinaison dissociative. Aussi, en 1952, Mitra a-t-il modifié sa théorie tout en continuant à attribuer aux ions N_2^+ un rôle essentiel.

L'étude détaillée des spectres de bandes de la molécule N_2 montre qu'une prédissociation a lieu aux niveaux de vibration 13 à 16 de l'état $B^3\Pi_g$. Les produits de la dissociation sont deux atomes d'azote à l'état ^4S.

En relation avec cette prédissociation on doit considérer aussi le mécanisme inverse dans lequel les atomes ^4S peuvent

entrer en collision et se recombiner pour donner la molécule N_2 ($B^3\Pi_g$, $v \simeq 13$). D'après la nouvelle théorie de Mitra, les atomes seraient produits par une recombinaison dissociative des ions N_2^+ et des électrons :

$$N_2^+ + e^- \longrightarrow N' + N''$$

Le potentiel d'ionisation de la molécule d'azote est égal à 15,58eV. En prenant comme énergie de dissociation de N_2 la valeur 9,76 eV donnée par GAYDON (46), la somme des énergies d'excitation des deux atomes formés sera voisine de 5,82 eV. La résonance est très bonne si les deux atomes sont respectivement dans les états ^2P et ^2D (la somme des énergies d'excitation est alors 5,93 eV). Si les deux atomes sont dans l'état ^2D, la somme des énergies est 4,74 eV. L'excès d'énergie de 1,08 eV pourrait apparaître sous forme d'énergie cinétique.

En résumé, d'après Mitra, la substance active dans la post-luminescence de Lord Rayleigh est un mélange d'atomes d'azote à l'état fondamental ^4S et dans les états métastables de très longue durée ^2D et ^2P (ce dernier en petite quantité) qui sont produits par recombinaison dissociative de N_2^+.

En retenant l'hypothèse de Mitra on peut alors donner une interprétation à l'ensemble de nos observations sur la postlumi-nescence longue de l'azote renfermant des traces d'impuretés carbonées.

Puisque nous observons en postluminescence longue le spec-tre caractéristique de l'azote actif il existe au sein du gaz des atomes à l'état fondamental ou dans des états métastables. Au cours de chocs de deuxième espèce, ces atomes peuvent donner naissance à des molécules CN excitées. Celles-ci émettent alors les bandes bien connues du système rouge et du système violet avec, en particulier, les bandes de queues facilement observées dans l'azote actif.

En ce qui concerne l'émission des bandes du système rouge correspondant à des niveaux élevés de l'état $A^2\Pi_i$ qui n'avaient jamais été observées dans l'azote actif, leur apparition est très certainement liée à notre type de décharge et il est possible que leur excitation se fasse par un processus différent, nous y reviendrons plus loin.

On a vu que l'introduction de CCl_4, si elle modifie profondément la cinétique du phénomène, ne s'accompagne par contre d'aucune modification du spectre de la postluminescence longue. Il faut donc admettre que les processus d'excitation de CN sont les mêmes.

En ce qui concerne la présence d'un maximum d'intensité du flux lumineux au cours de la postluminescence on peut envisager l'interprétation suivante.

Les électrons diffusent au sein du gaz beaucoup plus rapidement que les ions et se fixent sur les parois de l'ampoule qui se chargent négativement. Lorsque le mélange contient du tétrachlorure de carbone, les ions négatifs Cl^- qui se forment alors sont repoussés au centre de l'ampoule. Les ions N_2^+ doivent, dans ces conditions, diffuser moins rapidement qu'en l'absence d'ions négatifs ; d'où, une répartition des porteurs de charge différente comportant davantage d'ions positifs dans la partie centrale. On a finalement une constriction du plasma.

Après la suppression du champ de haute fréquence les parois se déchargent car la perte des charges négatives par recombinaison n'est plus compensée par l'apport sur les parois d'électrons en nombre suffisant. Quand la charge de paroi est presque entièrement neutralisée, il y a diffusion des ions N_2^+ et Cl^-. Les ions N_2^+ donnent naissance a de nouveaux atomes d'azote par recombinaison dissociative suivant le schéma de Mitra et ces atomes excitent à nouveau des molécules CN d'où l'accroissement du flux

lumineux observé. Ainsi, la diffusion des ions positifs vers les parois, accompagnée de l'apparition de substance active, expliquerait l'augmentation du flux lumineux à partir du centre de l'ampoule.

La disparition totale de la postluminescence longue que l'on a notée lorsque la quantité de tétrachlorure introduite est supérieure à 3 % est en accord avec nos hypothèses. En effet, l'affinité des atomes de chlore pour les électrons étant très grande, la plupart des électrons se fixent sur ces atomes lorsque la quantité de chlore est suffisante, et par suite la recombinaison dissociative de N_2^+ ne peut pas avoir lieu.

Pour vérifier notre hypothèse concernant le rôle des ions négatifs nous avons fait une nouvelle expérience en remplaçant les vapeurs de tétrachlorure de carbone par de la vapeur d'iode. Le mélange examiné renfermait de l'azote sous une pression de 6 à 8 mm de Hg ; il contenait en outre des traces de produits carbonés et environ 0,3 % de vapeur d'iode. On observe le même phénomène. Sur la planche B nous avons représenté la courbe donnant la variation de l'intensité lumineuse en fonction du temps. L'allure de cette courbe est la même qu'avec CCl_4 mais le temps séparant la fin de la décharge et le maximum d'intensité est plus faible ; il est de l'ordre de 0,5 s.

Ces résultats sont en accord avec notre hypothèse puisque, comme le chlore, l'iode donne facilement des ions négatifs.

Nous avons qualifié de postluminescence brève, la postluminescence enregistrée à l'aide du dispositif stroboscopique environ 1,5 milliseconde après la fin de l'impulsion. La région de l'ampoule examinée dans ces conditions est située au voisinage de la paroi, à la sortie du guide d'ondes ; le rayonnement étudié au cours de la postluminescence de longue durée provient, au contraire, de tout le volume gazeux. Le spectre enregistré en postluminescence brève se différencie de celui de la postluminescence longue par l'absence du premier système positif (donc d'azote actif), des bandes

du système rouge de CN provenant des niveaux élevés de l'état $A^2\Pi_i$, et des bandes de queues du système violet. Le mode d'excitation du spectre de CN est donc différent de celui de la postluminescence de longue durée. On ne doit pas envisager ici, non plus, un mécanisme d'excitation par chocs électroniques par suite de la disparition des électrons rapides. En revanche, on peut chercher à interpréter les résultats précédents au moyen de processus de recombinaison faisant intervenir l'ion CN^+. On peut admettre en effet, avec vraisemblance, une ionisation notable de CN, par exemple, par transfert de charge avec N_2^+. Ce processus est possible, puisque d'une part l'énergie d'ionisation de N_2^+, égale à 15,58 eV, est un peu supérieure à celle de CN (14,5 eV), et que d'autre part la concentration de CN est très faible.

Il est probable que l'ion CN^+ se recombine sur les parois suivant la réaction :

$$CN^+ + e^- \longrightarrow CN \text{ (excité)}$$

ce qui conduit à l'émission des différents systèmes rouge et violet observés dans ces conditions. La probabilité de cette recombinaison, qui est très faible au sein du gaz, est au contraire élevée sur les parois.

En ce qui concerne l'excitation des niveaux supérieurs de CN ($A^2\Pi_i$) en postluminescence longue on peut également proposer un mécanisme faisant intervenir l'ion CN^+ :

$$CN^+ + N_2\,(A^3\Sigma_u) \longrightarrow N_2^+\,(^2\Sigma_g) + CN^*\,(A^2\Pi_i\ ,\ v = 19)$$

$$\underline{14,5 + 6,1} \qquad\qquad \underline{15,6 + 4,8}$$

$$20,6 \text{ eV} \qquad\qquad 20,4 \text{ eV}$$

La résonance est bonne. Ce mécanisme peut jouer un rôle important car les molécules d'azote métastables se trouvent certainement en grand nombre dans l'azote actif. Rappelons que l'observation de la postluminescence longue de l'azote renfermant des traces de

produits carbonés et de CCl_4 a montré que la loi de variation, en fonction du temps, est la même pour toutes les bandes du spectre visible de CN. Le mécanisme ci-dessus n'est pas en désaccord avec l'hypothèse qui a été faite sur le rôle essentiel des ions N_2^+, puisque la production d'ions CN^+ est subordonnée à un transfert de charge avec N_2^+.

Il semble donc que la théorie de Mitra puisse interpréter la plupart des phénomènes que nous avons observés.

CONCLUSION.

-:-:-:-:-:-

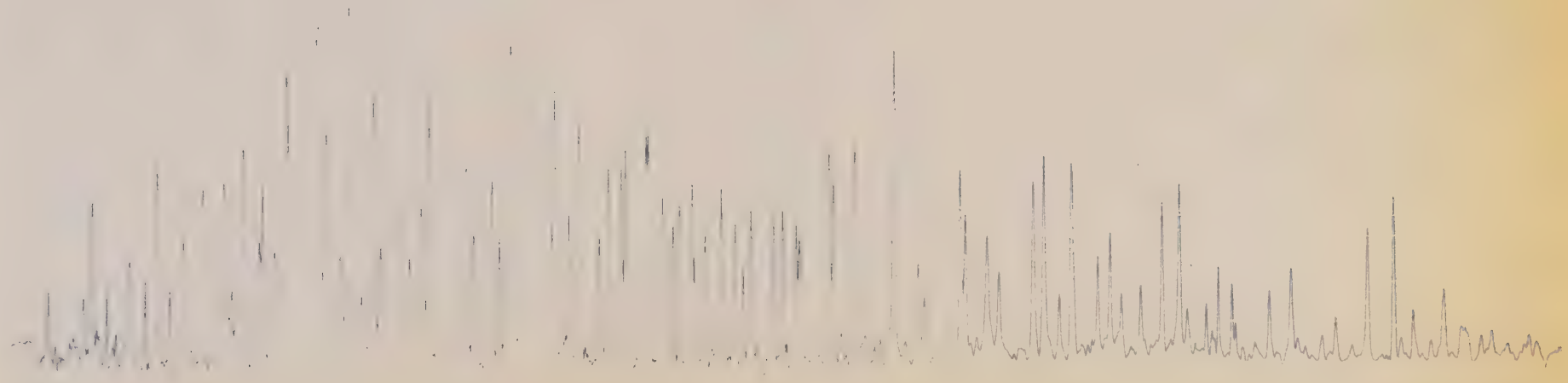
Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail sont les suivants.

1°) Le spectre des mélanges oxygène-néon comprend les bandes négatives de O_2^+ ainsi que des raies d'arc et d'étincelle du néon et de l'oxygène. L'analyse du rayonnement émis pendant l'impulsion et pendant la période de postluminescence brève montre que, dans ce dernier cas, le spectre de l'oxygène est plus riche en raies d'étincelle.

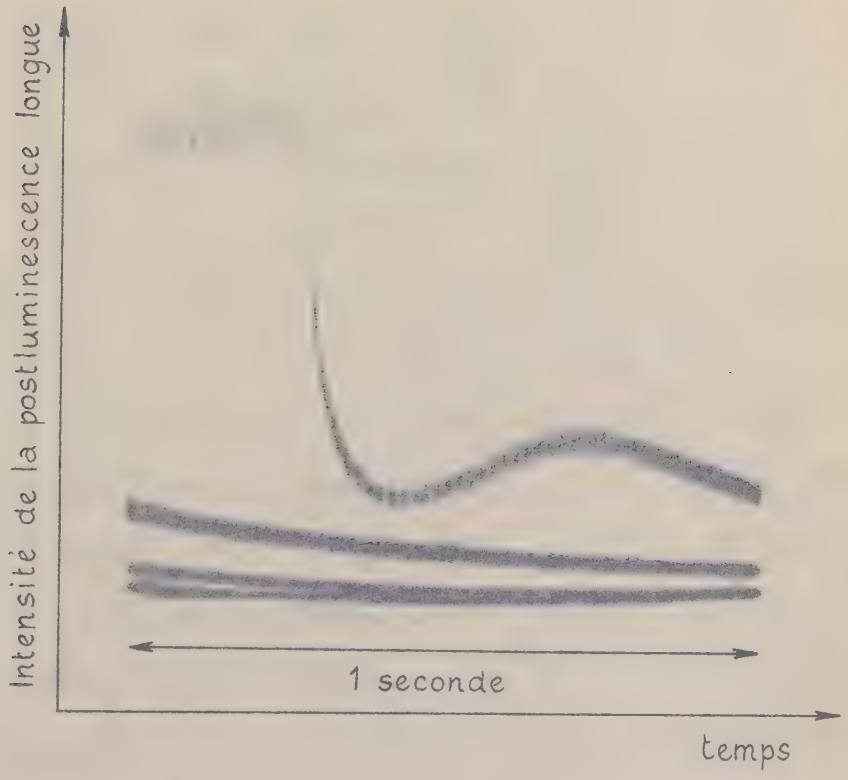
2°) L'emploi d'un spectrographe très dispersif a permis d'analyser dix bandes du système $D^2\Pi_g - A^2\Pi_u$ de N_2^+ (JANIN - d'INCAN). Les quatre branches P_1, P_2, R_1 et R_2 ont été étudiées en détail et on a pu ainsi déterminer avec précision les constantes de rotation des états $D^2\Pi_g$ et $A^2\Pi_u$ et les constantes de vibration de l'état $D^2\Pi_g$. En outre, la température d'émission a été déduite de nos observations.

3°) Le spectre de la postluminescence de longue durée de l'azote renfermant des traces de produits carbonés comprend le premier système positif de N_2 avec la répartition d'intensité caractéristique de l'azote actif et les systèmes rouge et violet de CN. Une nouvelle séquence de cinq bandes a été observée dans le sytème violet et, dans le système rouge, il apparaît des bandes de niveaux de vibration elevés que l'on n'observe généralement pas dans l'azote actif.

4°) Lorsqu'on introduit dans l'azote, en plus des produits carbonés, un élément pouvant fournir des ions négatifs (Cl, I), la loi de variation en fonction du temps de l'émission de postluminescence longue se trouve profondément modifiée. Après une première période de décroissance l'intensité de la postluminescence augmente, passe par un maximum, puis décroît à nouveau et s'annule. Pour essayer d'interpréter ces résultats nous avons fait appel à la théorie de Mitra de l'azote actif.



Enregistrement densitométrique de la bande 7,2 du système $D^2\Pi_g \rightarrow A^2\Pi_u$ de N_2^+



Azote renfermant des traces
de produits carbonés et d'iode

B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-:-:-:-:-:-

1 - I. EYRAUD, Thèse Lyon, 1955.

2 - J. d'INCAN, Thèse Lyon, 1959.

3 - R. FRERICHS, Zeits. für Physik, 1926, 35, 683.

4 - L. BOSOKY et R. SCHMID, P.R., 1935, 48, 465.

5 - T.E. NEVIN, Phil. Trans. Roy. Soc. A, 1938, 237, 471.

6 - R.C. JOHNSON, P.R.S., 1923-24, 105, 683.

7 - V.M. ELLSWORTH et J.J. HOPFIELD, P.R., 1927, 29, 79.

8 - R.S. MULLIKEN et D.S. STEVENS, P.R., 1933, 44, 720.

9 - M.W. FEAST, Proc. Phys. Soc. A, 1950, 63, 557.

10 - L. HERMAN et R. HERMAN, C.R. Ac. Sc., 1949, 228, 381.

11 - L. HERMAN et R. HERMAN, C.R. Ac. Sc., 1949, 229, 931.

12 - V. KVIFTE, Archiv for Mathematik of Nature Vidensk b. LII, NR 4 (1955).

13 - SAIDEL, PROKOFJEW, RAISKI, Tables des raies spectrales, Veb Verlag Tecknik, Berlin, 1955.

14 - BIONDI, P.R., 1949, 75, 1700.

15 - BIONDI, P.R., 1949, 76, 1697.

16 - BIONDI, P.R., 1950, 77, 239.

17 - JOHNSON, McCLURE et HOLT, P.R., 1950, 77, 239.

18 - JOHNSON, McCLURE et HOLT, P.R., 1950, 80, 376.

19 - BATES, P.R., 1950, 77, 718.

20 - BATES, P.R., 1950, 78, 492.

21 - FOWLER, P.R.S., 1926, A 110, 476.

22 - MIHUL, Annales de Physique, 1928, 9, 294.

23 - GRANT, P.R. 1951, 84, 844.

24 - J. JANIN, J. d'INCAN, ROUX, Ann. de l'Université de Lyon, 1957.

25 - Publication à paraître.

26 - J. JANIN et J. d'INCAN, C.R. Ac. Sc., 1958, 246, 3436.

27 - HILL et VAN VLECK, P.R., 1923, 32, 250.

28 - DOUGLAS, Astrophys. J., 1953, 117, 380.

29 - R. GRANDMONTAGNE, J. d'INCAN, J. JANIN, J. de Physique et le Radium, février 1959, p. 59-60.

30 - R.S. MULLIKEN, The Threshold of Space, Symposium Publication Divisions, juin 1956, p. 169.

31 - R.C. JOHNSON, An Introduction to Molecular Spectra, p. 150.

32 - R.S. MULLIKEN, Reviews of Modern Physics, 1931, 3, 123.

33 - R. STRINGAT, J. d'INCAN, J. JANIN, Sur l'émission de la molécule CN excitée par des impulsions d'ondes centimétriques, Colloque de Spectroscopie de Lyon 1961 (à paraître

34 - LEWIS, Astrophys. J., 1900, 16, 9.

35 - STRUTT et FOWLER, P.R.S., A 83, 1911.

36 - SPONER, Zeits. für Physik, 1925, 34, 662.
1927, 41, 611.

37 - CARIO et KAPLAN, Zeits.für Physik, 1929, 58, 768.

38 - MITRA, Nature, 1944, 154, 212.
P.R., 1948, 74, 1637.
P.R., 1953, 90, 4.

39 - OLDENBERG, P.R., 1953, 90, 727.

40 - JEVONS, P.R.S., 1926, 112, 407.

41 - FEAST, Proc. Phys. Soc., 1949, A 62, 121.

42 - JENKINS, P.R., 1928, 31, 539.

43 - JENKINS, ROOTS et MULLIKEN, P.R., 1932, 39, 16.

44 - DOUGLAS, Ap. J., 1955; Sup. 9, 1, 295

45 - RAYLEIGH (STRUTT), P.R.S., 1911, A 85, 219.

46 - GAYDON, Nature, 1944, 153, 407.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

RECOMBINAISON DES IONS POSITIFS AVEC LES ELECTRONS ET LES IONS NEGATIFS.

Vu :
Les Membres du Jury :

signé : G. DEJARDIN
J. JANIN
M. DUFAY

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

signé : H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 16 février 1961
Le Recteur
Président du Conseil de l'Université,

signé : P. LOUIS